

# **Monolithische Strukturen in Langasit für mikroelektromechanische Systemkomponenten**

D i s s e r t a t i o n  
zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von  
DIPL.-PHYS. JAN SAUERWALD  
aus Herford

genehmigt von der  
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:  
27. Mai 2011

Vorsitzender der Prüfungskommission:.....Prof. Dr. D. Johannsmann

Hauptberichterstatter: .....Prof. Dr. H. Fritze

Berichterstatter: .....Prof. Dr. W. Schade

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Projektes *Piezoelektrische mikroelektromechanische Systemkomponenten und Sensorsysteme in Langzeit für Hochtemperaturanwendungen* innerhalb des Schwerpunktprogramms 1157 *Elektrokeramische Funktionsstrukturen*. Sie wurde im Zeitraum von 2004 bis 2006 im Institut für Metallurgie der TU Clausthal, von 2006 bis 2007 an der Hochschule Harz und ab 2007 im Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien/ Energieforschungszentrum Niedersachsen angefertigt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Stand der Forschung . . . . .	2
1.1.1	Piezoelektrische Materialien für den Einsatz bei hohen Temperaturen . . . . .	4
1.1.2	Langasit - Eigenschaften und Methoden . . . . .	8
1.2	Zielstellung . . . . .	13
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>17</b>
2.1	Diffusion . . . . .	17
2.2	Defektmodell für Langasit . . . . .	20
2.3	Elektrische Leitfähigkeit . . . . .	23
2.4	Piezoelektrische Resonatoren . . . . .	24
2.5	Feldemission . . . . .	31
2.5.1	Temperaturabhängigkeit der Feldemission . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>37</b>
3.1	Dotierung von Langasit und Diffusionsuntersuchungen . . . . .	37
3.2	Impedanzmessungen . . . . .	41
3.3	Herstellung von Strukturelementen . . . . .	42
3.3.1	Lithographie . . . . .	43
3.3.2	Nasschemisches Ätzen . . . . .	43
3.3.3	Langasit-Spitzen . . . . .	45
3.3.4	Membranen und Membranarrays . . . . .	46
3.3.5	Biegebalken . . . . .	48
3.4	Charakterisierung resonanter Strukturen bei hohen Temperaturen . . . . .	49
3.5	Hochtemperatur-Feldemission . . . . .	52
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>55</b>
4.1	Untersuchung der Transportprozesse . . . . .	55
4.1.1	Kationen als Dotierelemente . . . . .	55

4.1.2	Beitrag von Sauerstoff zur Gesamtleitfähigkeit . .	61
4.2	Leitfähigkeit . . . . .	64
4.2.1	Sr-dotierte Bereiche als monolithische Elektroden .	68
4.2.2	Ätzverhalten von lokal dotiertem Langasit und re-	
	sultierende Anwendungen . . . . .	69
4.3	Hochtemperaturstabilität . . . . .	73
4.3.1	Formstabilität miniaturisierter Langasitstrukturen	73
4.3.2	Elektromechanische Eigenschaften miniaturisierter	
	Resonanzstrukturen . . . . .	74
4.4	Aktive elektronische Hochtemperaturelemente . . . . .	90
4.5	Sensormembranen . . . . .	95
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>99</b>
<b>A</b>	<b>Ätzversuche</b>	<b>103</b>
A.1	Nasschemische Ätzversuche . . . . .	103
<b>B</b>	<b>Materialdaten von Langasit</b>	<b>111</b>
<b>C</b>	<b>Abkürzungen und Symbole</b>	<b>115</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>121</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>133</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>135</b>

# 1 Einleitung

In der Mess- und Regelungstechnik bietet der Einsatz von Sensoren bei Prozessen mit hohen Temperaturen nach wie vor ein großes Potenzial zur Effizienzsteigerung. Als eines der bekanntesten Beispiele hat die Lambda-Sonde als langlebiger und kostengünstiger Sauerstoffsensor im Automobilbereich den Kraftstoffverbrauch gesenkt und in Kombination mit dem 3-Wege-Katalysator (TWC) schädliche Emissionen wie Kohlenstoffmonoxid stark reduziert [1]. Darauf basierende Verbesserungen und Weiterentwicklungen von Abgassystemen und Sensorsystemen in Automobilen sind weiterhin der Gegenstand aktueller Forschungen [2, 3].

Während im Bereich der Sauerstoffsensoren mit den Lambdasonden selektive Gassensoren für den Hochtemperaturbereich (HT-Bereich) zur Verfügung stehen, besteht für andere Gase weiter ein großes Interesse und ein Bedarf an kostengünstigen, langlebigen und robusten Sensorlösungen. Dabei erstreckt sich das Anwendungsspektrum nicht nur auf Abgase von Verbrennungsmotoren im Automobilbereich, sondern auch auf jegliche Art von Hochtemperaturprozessen. Solche finden sich beispielsweise auch in Verbrennungsanlagen für fossile Brennstoffe aber auch in Biogasanlagen, in Brennstoffreformern, Brennstoffzellen oder allgemein in chemischen Reaktoren. Neben Sensoren für chemische Produkte wie Gase oder sich ablagernde Feststoffe sind auch Druck-, Temperatur-, Fluss- oder Beschleunigungssensoren für den HT-Bereich wünschenswert. Der Vielfalt an Messgrößen stehen bereits eine Menge von Ansätzen zur Realisierung von Messsystemen gegenüber. Zur Gasdetektion basieren diese häufig auf eher kostengünstigen und kleinen Festkörpersensoren oder auf selektiven optischen Systemen [4].

Da hohe Temperaturen entsprechend ihrem Kontext in der Literatur zum Teil mit sehr unterschiedlichen Zahlenwerten beschrieben werden, wird der Begriff Hochtemperatur nachfolgend für Temperaturen oberhalb von 600 °C verwendet. Seit einiger Zeit stehen neuentwickelte Materialien mit attraktiven Eigenschaften für Anwendungen im HT-Bereich

## 1 Einleitung

zur Verfügung. Neben einer guten Beständigkeit bei hohen Temperaturen in oxidierenden und in reduzierenden Umgebungen besitzen diese auch funktionelle Eigenschaften. Die Grundlage dieser Arbeit stellt der hochtemperaturstabile Einkristall Langasit ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ , LGS) dar, welcher auch im HT-Bereich über nutzbare piezoelektrische Eigenschaften verfügt. Anwendungen auf der Basis von massensensitiven Volumenschwingern für die HT-Sensorik, wie beispielsweise HT-Gassensoren, werden dadurch möglich.

Aufbauend auf den im folgenden Abschnitt beschriebenen Stand der Forschung (1.1) werden Untersuchungen zur Miniaturisierung von Langasitstrukturen vorgestellt. Dabei steht nicht nur die Verkleinerung von bestehenden Sensoren im Vordergrund, sondern ebenso die Untersuchung der materialwissenschaftlichen Grundlagen zur Realisierung hochtemperaturstabiler Strukturen. Die Entwicklung neuartiger und angepasster Herstellungsprozesse und Methoden hat in Hinblick auf die Stabilität bei hohen Temperaturen zwischen 600 und 900 °C eine besondere Bedeutung. So werden monolithische Strukturen hinsichtlich ihrer Herstellung und Verwendungsmöglichkeit geprüft.

### 1.1 Stand der Forschung

Für mikroelektromechanische Systeme (MEMS) stellt Silizium nach wie vor das am häufigsten eingesetzte Substratmaterial dar. Siliziumbasierende MEMS sind für unterschiedlichste Anwendungen bei moderaten Betriebsbedingungen wie Raumtemperatur (RT) oder in nicht aggressiven Medien realisiert. Diese umfassen sowohl sensorische als auch aktorische Elemente. Aufgrund der Halbleitereigenschaften von Silizium können integrierte Schaltkreise, also elektronische Komponenten aufgebaut werden. Durch die Kombination mechanischer und elektrischer Funktionen können das Anwendungsspektrum wesentlich erweitert und vollständige Systeme miniaturisiert werden. Auch dadurch nehmen auf Silizium basierende MEMS mit den stetig wachsenden Möglichkeiten der Halbleitertechnologie eine vorrangige Stellung ein.

Die Verfahren für die Bearbeitung von Silizium sind weit entwickelt. Dieses beginnt mit der Verfügbarkeit von hochreinen Substraten. Angepasste



Lithografie- und Ätzprozesse ermöglichen die Herstellung von miniaturisierten Strukturen, wobei die Prozesse auch im industriellen Maßstab einsetzbar sind. Mit Kaliumhydroxid-Lösung oder TMAH (Tetra-Methyl-Ammoniumhydroxid) als Ätzmedien besteht bei Silizium die Möglichkeit des anisotropen Ätzens, wobei Strukturen mit bestimmten kristallografischen Begrenzungsebenen besonders einfach herausgearbeitet werden können. Zudem verfügen Oberflächen nasschemisch hergestellter Strukturen über geringe Rauheiten. Auch reaktive Trockenätzprozesse, wie Plasmaätzen mit  $\text{SF}_6$ , stehen für die Mikrostrukturierung zur Verfügung. Die minimal erreichbaren Strukturgrößen (lateral) liegen zwischen 50 und 100 nm [5]. Sie sind durch den verwendeten Ätzprozess sowie die Lithografie begrenzt. Darüber hinaus können mit speziellen Fertigungstechniken Siliziumspitzen mit sehr kleinen Radien  $r$  wie beispielsweise bei AFM-Cantilevern mit  $r < 10$  nm [6] oder Feldemissionsspitzen mit  $r < 1$  nm [7, 8] hergestellt werden. Füge- und Bondtechniken erlauben den Aufbau von komplexen Systemen und die Verknüpfung mit anderen Technologien.

Für Hochtemperaturanwendungen eignen sich die oben genannten Systeme nicht. Bei Temperaturen oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  eingesetzte Systeme sind nicht bekannt. Obwohl Silizium mit einer Schmelztemperatur von  $1413^\circ\text{C}$  weitaus höheren Temperaturen standhalten könnte, treten für MEMS aus Silizium andere limitierende Faktoren auf. So besteht für solche Strukturen im Allgemeinen keine Stabilität gegenüber Atmosphären mit Sauerstoff. Weiter bedingen aktorische und auch sensorische Systeme den Einsatz von zusätzlichen Materialien, um eine Funktionalität zu gewährleisten. Piezoelektrische Materialien oder Bimetalle müssen auf ein Substrat aufgebracht werden, um Bewegungen zu ermöglichen. Elektrische Zuleitungen erfordern zusätzliche Materialien, die eine Stabilität bei hohen Temperaturen und in reduzierenden und oxidierenden Umgebungen aufweisen müssen. Dabei kann die Verwendung von Materialien mit voneinander abweichenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu mechanischen Spannungen und zur Zerstörung eines Bauteils führen. Materialien müssen gegebenenfalls zueinander passend ausgewählt werden und auch eine gewisse Haftung aufweisen. Diese Bedingung stellt eine deutliche Einschränkung dar. Als weitere Limitierung muss berücksichtigt werden, dass viele Materialien mit funktionellen Eigenschaften wie die

## 1 Einleitung

Piezoelektrizität diese bei höheren Temperaturen verlieren. Beispielsweise liegt die Curie-Temperatur von Bariumtitanat bei 133 °C [9]. Im nächsten Abschnitt werden Einsatzgrenzen von weiteren piezoelektrischen Materialien beschrieben.

### 1.1.1 Piezoelektrische Materialien für den Einsatz bei hohen Temperaturen

Sensoren auf der Basis von Volumen- (Bulk Acoustic Wave, BAW) oder Oberflächenschwingern (Surface Acoustic Wave, SAW) erfordern den Einsatz piezoelektrischer Materialien. In Abbildung 1.1 wird als Beispiel für einen BAW-Resonator der typische Aufbau eines Scherschwingers (Transversal Shear Mode, TSM) dargestellt. Auf dem scheibenförmigen piezoelektrischen Einkristall befinden sich auf der Ober- und der Unterseite metallische Elektroden. Die Form der Elektroden ähnelt dabei aufgrund ihrer runden Bereiche in der Mitte und der schmaleren Zuleitungen vom Rand einem Schlüsselloch. Am Rand können Drähte gebondet werden, um den elektrischen Anschluss zu ermöglichen. Auf die Funktionsweise wird in Abschnitt 2.4 genauer eingegangen. TSM-Resonatoren werden in dieser Bauart zur Frequenzstabilisierung in der Elektronik oder auch als Mikrowaagen verwendet. Für den Aufbau von Resonatoren stehen verschiedene piezoelektrische Materialien zur Verfügung. Auf einige wird im Folgenden eingegangen.

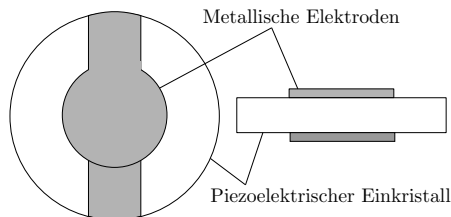


Abbildung 1.1: Schematischer Aufbau eines piezoelektrischen TSM-Resonators.

### Quarz

Als Standardmaterial für BAW- und SAW-Sensoren bei Raumtemperatur wird Quarz verwendet. Aufgrund seiner weiten Verbreitung für frequenzstabilisierende Komponenten in der Elektronik sind Quarz-Wafer bis zu einer Größe von 4 Zoll bei mehreren Herstellern im industriellen Maßstab verfügbar. Für BAW-Resonatoren existieren temperaturkompensierte Kristallschnitte, die Temperatureinflüsse in einem weiten Bereich um die Raumtemperatur quasi ausschließen [10]. So können beispielsweise Resonatoren mit einem AT-Schnitt hergestellt werden, die von  $-10$  bis  $+60$  °C eine Temperaturstabilität  $\leq 5$  ppm aufweisen [11]. Aufbauend auf der Quarzmikrowaage sind Sensoren im Bereich der Biologie, Chemie und speziell der Gassensorik bei moderaten Temperaturen realisiert [12, 13]. Ab Temperaturen von ca. 300 °C verliert Quarz durch stark wachsende Beiträge zur Dämpfung seine bei Raumtemperatur guten Resonanzeigenschaften. Bei 573 °C findet eine Phasenumwandlung von  $\alpha$ - zu  $\beta$ -Quarz statt, so dass diese Temperatur für piezoelektrische Anwendungen die absolute Obergrenze darstellt. Somit ist Quarz für den Einsatz bei hohen Temperaturen nicht verwendbar.

### Aluminiumnitrid und Lithiumniobat

Aluminiumnitrid (AlN) und Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) verfügen prinzipiell in einem weiten Temperaturbereich über ein piezoelektrisches Verhalten. Die Curie-Temperatur von Lithiumniobat liegt bei 1160 °C. Für den Einsatz bei RT als Frequenzfilter oder elektrooptische Modulatoren wird kongruent schmelzendes, also nicht stöchiometrisches, Material von mehreren Herstellern angeboten. Für dieses konnte der kurzzeitige Einsatz bei Temperaturen von 400 – 500 °C gezeigt werden [14].

Aufgrund der Nichtstöchiometrie und der damit verbundenen Fehlstellen führen Diffusionsprozesse zu einer Entmischung in dem Material und einem Aufwachsen von Kristalliten an der Oberfläche. Dieses hat eine Zersetzung des Materials bei höheren Temperaturen zur Folge [15, 16]. Demgegenüber zeigt stöchiometrisches Lithiumniobat eine weitaus größere Temperaturstabilität [17]. Gegenwärtig laufen Untersuchungen zur Verwendbarkeit bei hohen Temperaturen [18].

## 1 Einleitung

Aluminiumnitrid verfügt über einen hohen elektromechanischen Kopp-  
lungsfaktor und weist bis 1150 °C piezoelektrische Eigenschaften auf. Die  
Herstellung von einkristallinen Substraten ist jedoch recht aufwendig,  
so dass nur kleine Substrate in geringen Mengen kommerziell erhältlich  
sind. Hauptsächlich wird daher Aluminiumnitrid in Form von epitaktisch  
aufgewachsenen Dünnschichten untersucht und verwendet. Aluminiumni-  
trid hat einen sehr hohen Schmelzpunkt, welcher stark von der umgeben-  
den Atmosphäre abhängt. Bei einem Stickstoffdruck von 1 bar liegt er bei-  
spielsweise bei 2563 °C [19]. Jedoch treten bei geringeren Absolutdrücken  
Zersetzungserscheinungen bei deutlich niedrigeren Temperaturen auf. Im  
Vakuum liegt die Zersetzungstemperatur unterhalb von 1040 °C [20]. Wei-  
ter zeigt Aluminiumnitrid bei höheren Temperaturen nur eine begrenzte  
Stabilität gegenüber sauerstoffhaltigen Atmosphären. So können Ober-  
flächen zu Aluminiumoxid oxidieren [21, 22]. Bei der Verwendung im Be-  
reich gravimetrischer Sensorik würde eine stetige oberflächennahe Oxi-  
dation eine Massenänderung bewirken und so ein Sensorsignal stark beein-  
flussen.

### Galliumorthophosphat, Langasit und Langasitisomorphe

Für einen Langzeitbetrieb als piezoelektrische Sensoren eignen sich abge-  
sehen von dem oben erwähnten stöchiometrischen Lithiumniobat Gallium-  
orthophosphat ( $\text{GaPO}_4$ ), Langasit und dessen Isomorphe. Allen gemein  
ist die trigonale Kristallstruktur mit der Punktgruppe 32 wie sie auch  
beim  $\alpha$ -Quarz vorhanden ist.<sup>1</sup>

Galliumorthophosphat verfügt über piezoelektrische Koeffizienten, die um  
mehr als einen Faktor 2 größer sind als bei Quarz [23]. Zudem ist seine  
spezifische Leitfähigkeit im Bereich von  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  bei 700 °C ver-  
gleichsweise klein [24]. Daher zeigt Galliumorthophosphat im Gegensatz  
zu Quarz bis 900 °C nur relativ geringe Beiträge zur Dämpfung, so dass ein  
weitau größerer Temperaturbereich für HT-Anwendungen zur Verfügung  
steht [25]. Eine destruktive Phasenumwandlung von der  $\alpha$ - zur  $\beta$ -Phase  
bei 970 °C stellt die Temperaturobergrenze für piezoelektrische Anwen-  
dungen dar [26]. Beispielsweise sind temperaturunabhängige Mikrowaa-  
gen bis 450 °C [27] und Drucksensoren bis 750 °C [28] realisiert. Aufgrund

---

<sup>1</sup>Eine Ausnahme stellt LSZG ( $\text{La}_3\text{SbZn}_3\text{Ge}_2\text{O}_{14}$ ) dar.

der aufwendigen Herstellung mittels Hydrothermalsynthese können nur relativ kleine Substrate mit einem Durchmesser von maximal 3 cm mit vertretbarem Aufwand hergestellt werden [29]. Kommerziell werden sie nur von einem Hersteller vertrieben. Somit stellt die Verfügbarkeit des Materials eine Beschränkung dar.

Langasit und dessen Isomorphe wie Langanat (LGN,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Nb}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) oder Langanat (LGT,  $\text{La}_3\text{Ga}_{5,5}\text{Ta}_{0,5}\text{O}_{14}$ ) zeichnen sich dadurch aus, dass bis zu ihrem Schmelzpunkt keine Phasenumwandlung stattfindet. Auch sie zeigen deutlich größere piezoelektrische Koeffizienten als Quarz. Langasit als bekanntester Vertreter dieser Materialgruppe ist bei mehreren Herstellern kommerziell erhältlich. Da während der Abkühlung keine Phasenumwandlung auftritt, können Kristalle mittels des Czochralski-Verfahrens direkt aus der Schmelze gezogen werden. Dadurch ist die Herstellung von 3"- und 4"-Wafern als Langasitsubstrate möglich [30].

Abbildung 1.2 zeigt die Einsatzgrenzen von Quarz-,  $\text{GaPO}_4$ - und Langasitresonatoren, die als TSM-Resonatoren betrieben wurden. Dargestellt ist dabei die relative Verschiebung der Resonanzfrequenz. Der Langasitresonator konnte piezoelektrisch bis nahe an seinen Schmelzpunkt angeregt werden. Für ihn ergibt sich der größte Einsatztemperaturbereich.

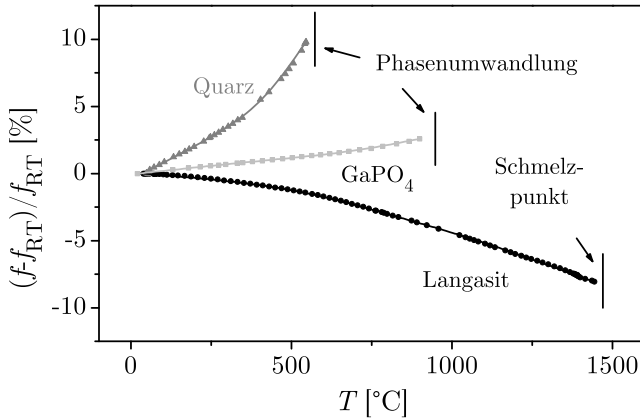


Abbildung 1.2: Maximale Einsatztemperaturen von Quarz, Galliumorthophosphat und Langasit.

### 1.1.2 Langasit - Eigenschaften und Methoden

Bereits bei Raumtemperatur besitzt Langasit für Anwendungen attraktive Eigenschaften. LGS-Resonatoren verfügen über hohe  $Q$ -Faktoren. Da die Güte von Resonatoren reziprok von der Frequenz abhängt [10], wird für eine bessere Vergleichbarkeit unterschiedlicher Materialien und Resonanzfrequenzen oft das Produkt aus dem Gütefaktor und der Frequenz angegeben. Bisher wurden  $Qf$ -Werte von  $8 \times 10^6$  MHz erreicht, was etwa dem halben Wert des bisher erreichten Maximalwertes für AT-Quarz entspricht [10, 31]. Andere Langasitisomorphe konnten im Vergleich zu AT-Quarz bis zu 2,5 mal höhere  $Qf$ -Werte erreichen. Die hohen Güten ermöglichen neue Standards für die Zeitmessung [32]. Aufgrund seiner trigonalen Kristallstruktur besitzt Langasit nicht-lineare optische Eigenschaften [33, 34]. Daher ist er auch für optische Anwendungen interessant. Elektrooptische Güteschalter (Q-Switch) sind realisiert [35]. Neodym-dotierter Langasit wird erfolgreich als aktives Medium eines Festkörperlaser verwendet [36]. Auch andere LGS-Dotierungen mit Elementen der seltenen Erden werden hinsichtlich ihrer Eignung als aktive Lasermedien geprüft [37].

Aufgrund seiner piezoelektrischen Eigenschaften sowie seines elektromechanischen Kopplungsfaktors, welcher größer als der von Quarz ist, eignet sich Langasit sehr gut für BAW- und SAW-Anwendungen [38]. Beispielsweise können Frequenzfilter für die Telekommunikation bis in den GHz-Bereich realisiert werden [39–41]. Die im Vergleich zu Quarz geringere Phasengeschwindigkeit ermöglicht im Fall von SAW-Anwendungen eine dichtere Anordnung der Interdigitalelektroden. Dadurch ergeben sich kleinere Bauelemente für die Mikroelektronik.

### Hochtemperatureigenschaften

Das herausragende Merkmal von Langasit stellt die Einsatzmöglichkeit bei hohen Temperaturen dar. Bisherige Untersuchungen konzentrierten sich einerseits auf die Materialeigenschaften von LGS bei hohen Temperaturen und andererseits auf die Übertragung von Sensorkonzepten auf den HT-Bereich.

Die HT-Stabilität von Langasit über längere Zeiträume wurde durch

die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bewertet. Der größte zu erwartende Einfluss ging dabei von den konstituierenden Elementen Sauerstoff und Gallium aus, da Lanthan einen vergleichsweise großen Ionenradius hat und Silizium kovalent gebunden ist. Darüber hinaus ist von anderen Gallium enthaltenden Materialien ein Abdampfen von Galliumsuboxiden bekannt, welches zu einer Verarmung und schließlich zu einer Degradation des Langasits führen könnte [42–44]. Durch Ionenimplantation des Galliumisotops  $^{71}\text{Ga}$  und nachfolgende Wärmebehandlungen wurde der Diffusionskoeffizient und der Oberflächenaustauschkoeffizient von Gallium in Langasit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Die Diffusionskoeffizienten sind mit weiteren Materialdaten in Anhang B zusammengefasst. Für Temperaturen unterhalb von  $1000^\circ\text{C}$  konnte so für Langasit eine Langzeitstabilität gezeigt werden. Beispielsweise betragen bei  $750^\circ\text{C}$  der Diffusionskoeffizient von Gallium  $4,4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{s}$  und der zugehörige Oberflächenaustauschkoeffizient  $1,2 \times 10^{-12} \text{ cm}/\text{s}$ . Dies entspricht einem Galliumverlust von nur  $7 \times 10^{13} \text{ Atome}/\text{cm}^2 \text{ pro Stunde}$  [45].

Sauerstoff verfügt über den größten Diffusionskoeffizienten der konstituierenden Elemente in Langasit (vgl. Tabelle mit Diffusionsdaten in Anhang B). Auswirkungen auf die HT-Stabilität ergeben sich hier nicht durch Degradation, sondern durch Beiträge zur Volumenleitfähigkeit und zur mechanischen Dämpfung resonanter Bauteile. Bei höheren Temperaturen nimmt die Leitfähigkeit von Langasit stark zu. Dieses führt zu einem Anstieg des elektrischen Stroms und damit zu einem nicht mehr vernachlässigbaren elektrischen Verlust. Auch mechanische Größen wie die Masse oder die Nachgiebigkeit werden durch die Transporteigenschaften von Sauerstoffionen bzw. die Sauerstoffleerstellenkonzentration beeinflusst. Die Nachgiebigkeit wird daher als komplexe Größe verwendet, um mechanische Verluste zur Dämpfung zu berücksichtigen [46]. Der imaginäre Anteil der Nachgiebigkeit entspricht dabei der Viskosität.

Langasit ist ein Mischleiter [47], d.h. sowohl Elektronen als auch Ionen tragen zum Ladungstransport bei. Über einen weiten Sauerstoffpartialdruckbereich ergibt sich die ionische Leitfähigkeit durch den Transport von Sauerstoffleerstellen. Der Beitrag von Gallium zur Leitfähigkeit kann aufgrund des um mehrere Größenordnungen kleineren Diffusionskoeffizienten vernachlässigt werden. Die Untersuchung von Transport- und

## 1 Einleitung

Leitfähigkeitseigenschaften von Langasit [45, 48] und direkte sauerstoffpartialdruckabhängige Messungen an Langasitschwingern [49, 50] zeigen, dass Langasitresonatoren bei 600 °C in Atmosphären mit Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-20}$  bis  $10^0$  bar und bei 800 °C noch mit Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-12}$  bis  $10^0$  bar betrieben werden können.

Zur Umsetzung von piezoelektrischen Sensorkonzepten von moderaten Arbeitstemperaturen bis in den HT-Bereich werden mit der SAW-Technologie Sensoren zur Temperaturmessung und zur Gasdetektion untersucht. In [15] wird die allgemeine Eignung von SAW-Elementen bei hohen Temperaturen beschrieben. Ein Temperatursensor wird in [41] vorgestellt. Durch die Verwendung von Platin- und Palladiumelektroden wird in [51] ein Gassensor realisiert, der Ethen in Stickstoff bei Temperaturen von 250 bis 450 °C detektiert. Hochtemperatur-SAW-Bauteile verfügen aufgrund ihrer hohen Arbeitsfrequenz von einigen 100 MHz bis zu 2,5 GHz über eine hohe Sensitivität. Zudem haben sie den Vorteil, dass sie funkabfragbar ausgelegt werden können. In harschen Umgebungen können so auf Zuleitungen verzichtet und temperaturempfindliche Elemente, wie eine nachgeschaltete Elektronik, entfernt von kritischen Bereichen hinzugefügt werden.

LGS-BAW-Sensoren verfügen über gute Voraussetzungen für den Hochtemperatureinsatz. So ermöglicht die hohe Massensensitivität von Langasitmikrowaagen auch bei hohen Temperaturen noch den Nachweis von atomaren Monolagen [52, 53]. Eine durch Adsorption hervorgerufene Schicht von Gasmolekülen kann damit als Massenänderung detektiert werden. Darauf basierend können Langasitvolumenschwinger als Gassensoren verwendet werden. In [54] wird ein LGS-Sensor für Stickoxide untersucht. Ein Gassensorsystem basierend auf einer LGS-Mikrowaage für den Einsatz bei hohen Temperaturen wird in [50, 55, 56] vorgestellt. Dabei werden scheibenförmige LGS-Resonatoren mit hochtemperaturstabilen Elektroden und zusätzlich mit je einer Sensorschicht versehen. Der Resonator wird in einer Aluminiumoxidhalterung mit einer integrierten Heizstruktur angebracht. Diese bildet den Sensorkopf. Das System enthält neben dem eigentlichen Sensorkopf auch eine Regelelektronik zum Heizen des Kopfes, einen miniaturisierten Netzwerkanalysator zur Frequenzverfolgung und einen Computer mit einer angepassten Software zur Auswertung und Darstellung der Messdaten. Das Gassensorsystem arbeitet bei 600 °C



und ist in der Lage, die reduzierenden Gase Wasserstoff und Kohlenstoffmonoxid zu unterscheiden. Gegenüber anderen Festkörpersensoren, wie beispielsweise Leitfähigkeitssensoren, wird durch die Auswertung von Massen- und Leitfähigkeitseffekten eine höhere Selektivität erreicht. Ein Vorteil gegenüber SAW-Sensoren liegt in der Robustheit von Scherschwingern. Außerdem können Temperatureffekte durch eine rechnerische Temperaturkompensation eliminiert werden [49]. In Abschnitt 4.32 werden Gassensormembranen vorgestellt, die eine Erweiterung dieses Systems darstellen.

### **Bearbeitung von Langasit - Mikromechanische Methoden**

Zu Beginn dieser Arbeit beschränkten sich die Erfahrungen zur Bearbeitung von Langasit auf das Sägen und Schneiden der Kristalle und das Bearbeiten von Oberflächen durch Läppen und Polieren. Dabei wurden auch chemische Prozesse mit Ätzmedien verwendet. Untersuchungen zur Bearbeitung von Langasitoberflächen haben gezeigt, dass Prozesse, die für Quarz- oder Lithiumniobat eingesetzt werden, keine guten Ergebnisse liefern. Auf seltenen Erden basierende Suspensionen oder auf Rubinpulver basierende Poliermittel erzeugen Kratzer und Oberflächen mit quadratischen Rauheiten über 20 nm [57, 58], welche für SAW-Strukturen inakzeptabel sind. In diesem Zusammenhang wird berichtet, dass der Gütefaktor piezoelektrischer Resonatoren erheblich von der Qualität der Oberflächen abhängt. So wird das bisher erreichte geringere  $Qf$ -Produkt von Langasitresonatoren gegenüber denen aus Quarz auf eine schlechtere Oberflächenqualität zurückgeführt [59]. Daher wurden verschiedene neue Verfahren zur Erzeugung von planaren Substratoberflächen mit einer geringen Rauheit entwickelt und untersucht [57–60].

Zur Herstellung eines Substrates werden aus dem Kristall beispielsweise mit Hilfe einer Drahtsäge oder einer Niedertouren-Präzisions-Trennmaschine die gewünschten Formen und Oberflächen herausgearbeitet. Diese Verfahren sind beide aus der Materialografie bekannt und finden üblicherweise Verwendung in der Probenpräparation. Im nächsten Schritt werden die gröberen Unebenheiten durch das sog. Läppen beseitigt. Für dieses rein mechanische Verfahren wird Aluminiumoxid mit Korngrößen von 3  $\mu\text{m}$  verwendet. In einem aufwendigen letzten Schritt werden die

## 1 Einleitung

Oberflächen dann mechanisch oder in Kombination mit einer Ätzlösung chemisch-mechanisch poliert (CMP-Verfahren).

Beim Polieren zeigen Siliziumdioxid-basierte Suspensionen mit Korngrößen von 14 bis 25 nm die besten Ergebnisse. Als Ätzmittel für die CMP-Verfahren sind unterschiedliche Lösungen untersucht worden. Diese reichen von einer alkalischen Ammoniaklösung bis hin zu Säuren wie Fluss- oder Salzsäure. In [59] wird auch berichtet, dass der chemisch-mechanische Polierschritt mit seinen Komponenten und Schnittstellen Substrat, Poliermittel und Poliertuch ein komplexes System darstellen, welches noch nicht vollständig untersucht ist. Insgesamt ist die Reduzierung der mittleren Rauheiten auf Werte unterhalb von 15 nm möglich, was als Bedingung für den Aufbau von SAW-Strukturen angesehen wird.

Im Rahmen der Untersuchungen wurden auch die ersten Erfahrungen mit der Wirkung von Ätzlösungen auf Langasit gesammelt. Obwohl diese noch nicht das Ziel der Mikrostrukturierung verfolgten, wurde schon auf das Potenzial durch tiefes Ätzen hingewiesen. So wird in [57] schon eine Ätzlösung aus Salzsäure, Flußsäure und Wasser (1:50:150) für einen isotropen Ätzprozess vorgeschlagen und verwendet. Dabei verhindert der geringe Salzsäureanteil eine Filmbildung durch die Reaktion der Flußsäure mit dem Langasit. Die Ätzgeschwindigkeit von Langasit wird bei 70°C mit ca. 3  $\mu\text{m}/\text{h}$  angegeben. Auf ein selektives Ätzen mit Phosphorsäure oder Schwefelsäure wird in [60] hingewiesen. Hier wurde es allerdings zur Bewertung der Oberflächenqualität verwendet. So erzeugt das selektive Ätzen bei LGS-Substraten mit einem y-Schnitt dreieckige Ätzdefekte. Dabei ist die Anzahl der Defekte mit der Qualität der polierten Oberfläche korreliert. Die Erhöhung der Abtragerate und damit ein beschleunigter CMP-Prozess wird in [59] durch ein zusätzliches elektrisches Feld erreicht.

Weitere bekannte mikromechanische Methoden bzw. mikromechanisch hergestellte Strukturelemente auf der Basis von Langasit beziehen sich gegenwärtig auf den Entwurf und die Simulation von LGS-Stimmgabeln und der Simulation eines Ätzprozesses zu deren Herstellung [61], auf mittels Sägen hergestellte Stimmgabeln [62] sowie der in [63] dargestellten Ergebnisse.

## **1.2 Zielstellung**

Basierend auf den Untersuchungen von hochtemperaturgeeigneten Piezoelektrika und deren Anwendungen steht in dieser Arbeit die Entwicklung von mikroelektromechanischen Systemkomponenten aus Langasit für Einsatztemperaturen bis 900 °C im Fokus. Eine kostengünstige Fertigung und der Aufbau von komplexen Systemen sowohl im Bereich der Sensorik als auch Aktorik kann nur durch geeignete Strukturierungsverfahren erfolgen, welche hohe Stückzahlen ermöglichen. Daher werden zur Herstellung der LGS-Strukturen nasschemische Ätzprozesse angestrebt, welche in Hinblick auf industrielle Fertigungen günstig und leicht auf industrielle Prozesse umzusetzen sind. Zudem lassen sich nur durch mechanische oder chemische Bearbeitungen Strukturen erreichen, die größer oder tiefer als einige 10 µm sind.

### **Hochtemperaturkonzept**

In dieser Arbeit wird ein umfassendes Hochtemperaturkonzept verfolgt, um miniaturisierte Systemkomponenten zu realisieren. Bei hohen Temperaturen bzw. Temperaturschwankungen können mechanische Spannungen auftreten, welche möglichst zu minimieren oder zu vermeiden sind. Da bei unterschiedlichen Materialien die thermischen Ausdehnungskoeffizienten und Temperaturgradienten die Ursache für Spannungen darstellen, beinhaltet das Konzept die Realisierung von monolithischen Strukturen. Durch lokale Dotierungen werden leitfähige Bereiche in Langasit geschaffen, welche als Elektroden und elektrische Zuleitungen genutzt werden. Weiter müssen Komponenten und Systeme so konstruiert werden, dass in stabilitätskritischen Bereichen keine starken Temperaturgradienten auftreten. Durch eine Miniaturisierung und die damit verbundene Verringerung der Wärmekapazität werden Temperaturgradienten weiter reduziert. Alternativ zu monolithischen Strukturen wird auch der Einsatz von hochtemperaturstabilen Pt-Elektroden sowie strukturierten Pt-Zuleitungen auf miniaturisierten LGS-Strukturen betrachtet. Falls erforderlich können darüber hinaus keramische Elektroden als weitere Option berücksichtigt werden.

Durch die Miniaturisierung von Langasitstrukturen vergrößert sich das

## 1 Einleitung

Verhältnis Oberfläche zum Volumen. So könnte sich ein Abdampfen von Galliumsuboxiden an Ecken und Kanten verstärkt auf Strukturen auswirken. Damit die HT-Stabilität auch von kleinen Komponenten gewährleistet ist, müssen solche Strukturen überprüft und gegebenenfalls das Design von miniaturisierten Komponenten angepasst werden.

Aufgrund der besonderen Anforderungen von mikroelektromechanischen Systemen im HT-Bereich müssen neben der Wahl von geeigneten Materialien und der Reduzierung von mechanischen Spannungen weitere Faktoren berücksichtigt werden. Im Bereich der Sensorik bei hohen Temperaturen ist darauf zu achten, dass weitgehend störungstolerante Größen gemessen und ausgewertet werden. Dazu bieten sich beispielsweise präzise Frequenzmessungen mit resonanten Mikrowaagen an. Ein Vergleich zwischen einem Resonator und einem Thermoelement macht dieses deutlich: Die Resonanzfrequenz  $f$  eines 5 MHz-Resonators lässt sich mit einer Messunsicherheit von ca.  $\Delta f = 5$  Hz bestimmen. Daraus ergibt sich ein Verhältnis von  $\Delta f/f = 10^{-6}$ , also eine relative Messunsicherheit von 1 ppm. Bei einem Thermoelement liegen die Thermospannungen üblicherweise bei  $U = 10$  mV und die Messunsicherheit bei ca.  $\Delta U = 10$   $\mu$ V. Das führt zu einem Verhältnis von  $\Delta U/U = 10^{-3} = 1000$  ppm. Darüber hinaus erweisen sich Frequenzmessungen im Gegensatz zur Messung von kleinen elektrischen Spannungen deutlich weniger anfällig gegenüber elektromagnetischen Störungen. Resonatoren können zudem durch Parallelschaltung von mehreren Sensorelementen mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen quasi gleichzeitig und mit nur einer einzigen Zweidraht-Messleitung ausgelesen werden. Des Weiteren ist die Frage zu klären, ob aktive elektronische Komponenten auch in Langzeit integrierbar sind. Basierend auf einer Vakuumelektronik könnten so Messsignale eines Sensorelementes nahe der Entstehung verstärkt und zu einer Auswerteeinheit weitergeleitet werden.

Zusammengefasst enthält das Hochtemperaturkonzept zur Realisierung HT-tauglicher mikroelektromechanischer Systemkomponenten die folgenden Schwerpunkte:

- Realisierung monolithischer Strukturen durch lokale Dotierungen zur Vermeidung thermischer Spannungen und starker Temperaturgradienten

- Überprüfung der HT-Stabilität von miniaturisierten LGS-Strukturen und gegebenenfalls Designanpassung der Komponenten
- Umsetzung und Anpassung mikroelektromechanischer Konzepte auf den Hochtemperaturbereich unter Berücksichtigung der oben genannten Anforderungen
- Integration aktiver Komponenten

### Materialwissenschaftliche Grundlagen

Dem HT-Konzept folgend sind die materialwissenschaftlichen Grundlagen für ein Dotieren von Langasit zu erarbeiten. Das Diffusionsverhalten von potenziellen Dotierelementen in Langasit muss bekannt sein, um einerseits Dotierungen mit definierten Konzentrationen und Tiefen aus einer Quellschicht zu ermöglichen und andererseits die Langzeitstabilität von Dotierungen bei hohen Temperaturen abschätzen zu können. So ist zu prüfen, ob eine ausreichend starke Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten vorliegt, damit die Dotierelemente bei den vorgesehenen Anwendungstemperaturen unterhalb von 900 °C im Gitter quasi unbeweglich vorliegen. Als Dotierelemente sind Praseodym, Niob und Strontium vorgesehen, welche mit Rücksicht auf die zu erwartende Einbauposition im LGS-Kristall Donator- (Pr, Nb) bzw. Akzeptorniveaus (Sr) erzeugen. Die Änderung der Leitfähigkeit durch das Dotieren von Langasit muss in Abhängigkeit von der Temperatur mittels Impedanzspektroskopie bestimmt werden.

Für die Strukturierungen muss die Wirkung von unterschiedlichen Ätzmedien auf Langasit untersucht werden. Die zu Grunde liegenden Ätzmechanismen sollen dabei aufgeklärt werden. Maskierungsschichten und Ätzmedien müssen hinsichtlich ihrer Stabilität und Ätzgeschwindigkeit charakterisiert und bewertet werden. Auch der Einfluss von Dotierungen in Langasit gegenüber ausgesuchten Ätzlösungen muss dabei berücksichtigt und der zugehörige Ätzmechanismus verstanden werden. So ist beispielsweise aus der Siliziumtechnologie bekannt, dass starke Bor-Dotierungen in Silizium als Ätzstopps verwendet werden. Die Ätzgeschwindigkeit von dotiertem Langasit in Ätzlösungen und die Möglichkeit zur Realisierung von Mikrostrukturen ist zu bewerten.

### **Hochtemperaturcharakterisierung von Systemkomponenten**

Ausschlaggebend für die Tragfähigkeit des Hochtemperaturkonzepts ist die Funktionalität von miniaturisierten Langasitstrukturen. Als Demonstratoren für mikrostrukturierte Langasitkomponenten sollen zunächst Membranen und Biegeschwinger hergestellt werden. Einerseits müssen zu deren Herstellung trotz relativ einfacher Bauart bereits mehrstufige Ätzprozesse angewendet werden und andererseits können die Demonstratoren hinsichtlich ihrer Stabilität und Funktionalität bei höheren Temperaturen charakterisiert werden.

Aufbauend auf den Resultaten der Demonstratoren sollen komplexere Systemkomponenten entwickelt werden. Beispielsweise können durch die Anordnung mehrerer Membranen integrierte und gleichzeitig voneinander entkoppelte Sensorelemente für die Gassensorik gebaut werden. Ebenfalls ist ein Array von Biegeschwingern geplant. Die Integration von Kanälen und Kavitäten für HT-geeignete fluide Systeme sind hinsichtlich ihrer Stabilität, Form und gegebenenfalls Dichtigkeit zu prüfen.

## 2 Grundlagen

Im Folgenden werden die Grundlagen zum Verständnis der in dieser Arbeit betrachteten Phänomene beschrieben. In den in Abschnitt 1.2 erläuterten Zielstellungen werden monolithische Strukturen angestrebt, welche durch Dotierungen erzeugt werden. Sowohl für die Herstellung als auch für den Ladungstransport bzw. dessen Untersuchung sind Diffusionsprozesse im Festkörper entscheidend. So werden oberflächennahe Dotierungen durch thermische Einwärtsdiffusion von Dotieratomen aus einer Quellschicht erreicht. Der Einfluss von Dotierungen auf die elektrische Leitfähigkeit wird im Defektmodell für Langasit zusammengefasst. Danach wird kurz beschrieben, wie aus einem Impedanzspektrum die Leitfähigkeit bestimmt werden kann. Die Grundlagen zu piezoelektrischen Resonatoren werden in Hinblick auf die untersuchten Bauelemente beschrieben. Zuletzt wird auf die Feldemission eingegangen. Dieser Effekt wird genutzt, um aktive Komponenten für den Einsatz bei hohen Temperaturen zu ermöglichen.

### 2.1 Diffusion

Die durchgeführten Untersuchungen zum Teilchentransport in Langasit können auf zwei grundlegende Experimente zurückgeführt werden [64]:

1. Chemische Diffusion - Teilchentransport in einem Medium aufgrund eines Konzentrationsgradienten
2. Tracer-Diffusion - Migration eines chemischen Elements durch ein Material, in dem es selbst eine Komponente ist. Dabei erfolgt eine „Markierung“ des zu untersuchenden Elements durch Isotopenanreicherung.

In dieser Arbeit wird mit der chemischen Diffusion der Transport von Dotierelementen aus einer festen Quellschicht in Langasit beschrieben. Mit Hilfe der Tracerdiffusion wird der intrinsische Sauerstoffdiffusionskoeffizient in dotiertem Langasit durch Isotopenaustauschexperimente aus der Gasphase bestimmt.

## 2 Grundlagen

Sowohl die chemische als auch die Tracer-Diffusion können quantitativ durch die gleichen Differentialgleichungen beschrieben werden. Diese unterscheiden sich jedoch durch die experimentell gegebenen Randbedingungen. Für die zu analysierenden Experimente kann die Oberfläche als unendlich ausgedehnt angesehen werden, wobei sich die Randbedingungen entlang dieser Fläche nicht ändern. Unter dieser Annahme reicht eine eindimensionale Darstellung aus. Den Ausgangspunkt bildet dann das 2. Ficksche Gesetz [65], welches den Zusammenhang zwischen der zeitlichen Änderung einer Konzentration,  $c = c(x, t)$  und der räumlichen Änderung mit einem Diffusionskoeffizienten  $D$  verknüpft:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right). \quad (2.1)$$

Geht man weiter davon aus, dass der Diffusionskoeffizient  $D \neq D(c(x))$  unabhängig von der Konzentration und damit unabhängig vom Ort  $x$  ist, so ergibt sich:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (2.2)$$

Die Lösung der obigen Gleichungen hängt von weiteren Randbedingungen ab. Abbildung 2.1 (links) stellt qualitativ die Ausgangssituation für die Diffusion aus einer endlichen Quellschicht mit der Dicke  $h$  dar. Zur Zeit  $t = 0$  liegt in der Quellschicht ( $0 \leq x \leq h$ ) die Konzentration  $c_s$  vor. Die stufenförmige Kurve geht mit der Zeit in die dargestellte Kurve über, wird also immer flacher und dringt immer weiter in das Volumen ein. Dabei fällt ab einem hinreichend großen Abstand von der Oberfläche die Konzentration auf null ab.

Die Randbedingungen für die chemische Diffusion aus einer Quellschicht mit der Dicke  $h$  können wie folgt formuliert werden:

$$c(x, 0) = \begin{cases} c_s & 0 \leq x \leq h \\ 0 & x > h \end{cases} \quad (2.3)$$

Zusätzlich wird angenommen, dass die eindiffundierenden Teilchen die Rückseite einer Probe nicht erreichen. Dieses kann durch eine unendliche Ausdehnung der Probe ausgedrückt werden:

$$c(\infty, t) = 0. \quad (2.4)$$



Die analytische Lösung des 2. Fickschen Gesetzes ist dann die Gleichung (aus [66]):

$$c(x, t) = \frac{c_s}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{x-h}{2\sqrt{Dt}} \right) - \operatorname{erfc} \left( \frac{x+h}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2.5)$$

und als Näherung:

$$c(x, t) = \frac{c_s h}{\sqrt{\pi Dt}} e^{-\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)^2}. \quad (2.6)$$

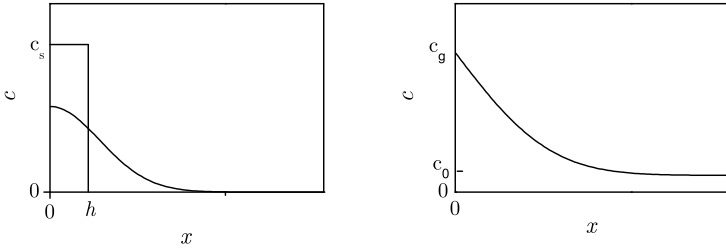


Abbildung 2.1: Darstellung der Randbedingungen und schematischer Verlauf der analytischen Lösungen für die vorgestellten Diffusionsexperimente. Links: Chemische Diffusion aus einer Quellschicht. Rechts: Tracerdiffusion aus der Gasphase.

Als Randbedingung für die Tracerdiffusion aus der Gasphase wird eine unendliche Quelle angenommen. Damit liegt eine konstante Konzentration an der Oberfläche der Probe vor:

$$c(0, t) = c_g. \quad (2.7)$$

Weiter kann eine kleine Konzentration  $c_0$  des Tracers schon im Material vorliegen. Auch bei der Tracerdiffusion wird wie bei der chemischen Diffusion davon ausgegangen, dass die transportierten Teilchen nicht die Rückseite erreichen. Dann gilt

$$c(x, 0) = c_0 = c(\infty, t). \quad (2.8)$$

Die Randbedingungen und der qualitative Verlauf der analytischen Lösung sind in der Abbildung 2.1 (rechts) dargestellt. Für die genannten Randbedingungen der Tracerdiffusion aus der Gasphase ergibt sich

## 2 Grundlagen

als Lösung des 2. Fickschen Gesetzes [66]:

$$\frac{c(x) - c_s}{c_0 - c_s} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2.9)$$

Die Gleichungen 2.5 bzw. 2.6 und 2.9 beschreiben die Konzentration  $c(x, t)$  einer in das Material eindiffundierten Teilchenart in Abhängigkeit vom Ort  $x$ , der Zeit  $t$  und des Diffusionskoeffizienten  $D$ . Somit kann  $D$  durch Messen eines Konzentrationstiefenprofils bei bekannter Diffusionszeit durch Anpassen der jeweiligen Lösung bestimmt werden.

Da der Diffusionskoeffizient  $D = D(T)$  eine Abhängigkeit von der Temperatur besitzt, muss diese im Allgemeinen zur Anpassung an ein Konzentrationstiefenprofil bekannt sein. Das Problem vereinfacht sich, wenn die Temperatur im Experiment konstant gehalten wird. Dann ergibt sich für obige Gleichungen ein konstanter Diffusionskoeffizient  $D_T$ , der einer festen Temperatur zugeordnet ist. Die Temperaturabhängigkeit lässt sich ermitteln, indem man das Diffusionsexperiment bei unterschiedlichen Temperaturen durchführt. Für den Fall, dass nur ein Diffusionsmechanismus in einem bestimmten Temperaturbereich und ein thermisch aktivierter Prozess vorliegen, kann der Diffusionskoeffizient dann mit einer Aktivierungsenergie  $E_a$  und einem präexponentiellen Faktor  $D_0$  in der folgenden Form angegeben werden:

$$D(T) = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}}. \quad (2.10)$$

### 2.2 Defektmodell für Langasit

Der Einfluss der Dotierelemente Strontium und Niob auf die Leitfähigkeit von Langasit wurde mit Hilfe von Volumenleitfähigkeitsmessungen, der Messung von Konzentrationszellenpotenzialen und durch Sauerstoffaustauschexperimente untersucht [47, 67–70]. Als Ausgangsmaterial für die Messungen dienten Dotierungen von 1 % Strontium und 5 % Niob<sup>1</sup>. Die Dotierelemente nehmen aufgrund ihrer Ionenradien und ihrer Koordinationszahlen unterschiedliche Gitterplätze im Langasitkristall ein.  $\text{Sr}^{2+}$ -Ionen substituieren aufgrund ähnlicher Ionenradien und gleicher Koordi-

---

<sup>1</sup>Die %-Angaben beziehen sich hier auf das substituierte Kation, also bei Sr auf die La- und bei Nb auf die Ga-Konzentration.

nationszahl die La-Ionen. Entsprechend substituieren  $\text{Nb}^{4+}$ -Ionen die Ga-Ionen [71, 72]. Eine Liste von Ionen mit unterschiedlichen Ladungen, den zugehörigen Ionenradien, der Koordinationszahlen und der Gitterplätze im Langasitkristall, die wahrscheinlich eingenommen werden, wird im Anhang B gegeben. Wegen ihrer von den konstituierenden Elementen abweichenden elektronischen Konfiguration bilden die Substituenden im Fall von Strontium Akzeptorniveaus und im Fall von Niob Donatorniveaus:



Die Untersuchungen führten zu einem Defektmodell für Langasit, mit welchem sich die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur, des Sauerstoffpartialdrucks und einer effektiven Dotierkonzentration  $[\text{A}'_C]$ - $[\text{D}^\bullet_C]$  vorhersagen lässt (Kröger-Vink-Notation [73]).

Abbildung 2.2 zeigt beispielsweise die Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit von der Dotierkonzentration bei 800 °C an Luft ( $p_{\text{O}_2} = 200$  mbar). So ergeben sich mit zunehmender Donator- oder auch zunehmender Akzeptordotierung Leitfähigkeitserhöhungen, die im Fall von Akzeptordotierungen ausgeprägter sind. Bei undotiertem Langasit erreicht die Leitfähigkeit ein Minimum, welches in der Abbildung durch einen grauen Balken gekennzeichnet ist. Da undotierter Langasit aufgrund von Verunreinigungen oder intrinsischen Stöchiometrieabweichungen trotzdem leichte Dotierungen aufweisen kann, sind Vorhersagen zur Leitfähigkeit in diesem Bereich schwierig. Zur Verdeutlichung dieser unbeabsichtigten Dotierungen wird auch von *nominell* undotiertem Langasit gesprochen.

Die elektronischen und ionischen Beiträge zur Leitfähigkeit  $\sigma$  addieren sich sowohl in undotiertem als auch in dotiertem Langasit zur Gesamtleitfähigkeit:

$$\sigma = \sigma_{\text{el}} + \sigma_{\text{ion}}. \quad (2.14)$$

Sie hängen allgemein von der Temperatur und dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck ab. Zudem können weitere Effekte wie der Transport von Wasser Einfluss nehmen [74]. Detaillierte Beschreibungen der

## 2 Grundlagen

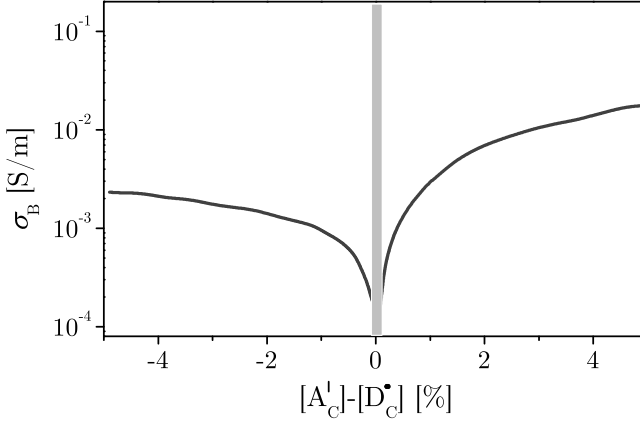


Abbildung 2.2: Leitfähigkeit von Langasit in Abhängigkeit von der Dotierung bei 800 °C an Luft. Vorhersage nach H. Seh [69].

Leitfähigkeitsbeiträge in Langasit finden sich in [47, 70, 75]. Die Temperaturabhängigkeit des ionischen Beitrags, welcher bei Langasit bei hohen Sauerstoffpartialdrücken dominiert, ergibt sich zu:

$$\sigma_{\text{ion}} = ZqC_i\mu = ZqC_i \frac{\mu_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right). \quad (2.15)$$

Akzeptor-dotierter Langasit zeigt für relativ hohe Sauerstoffpartialdrücke ein gemischt ionisch-elektronisches Leitfähigkeitsverhalten, wobei der ionische Anteil dominiert. Dieser beruht auf der Bildung von Sauerstoffleerstellen zur Ladungskompensation der Akzeptordotierung:

$$2[V_O^{\bullet\bullet}] \approx [A'_C]. \quad (2.16)$$

Dadurch zeigt sich die Leitfähigkeit über einen gewissen Sauerstoffpartialdruckbereich konstant, wobei dieser von der Dotierungskonzentration und der Temperatur abhängt.

Bei Donatordotierungen in Langasit entsteht die Leitfähigkeit hauptsächlich durch elektronischen Ladungstransport. Hier wird die Ladungsträgerkonzentration durch die Elektronen der Donatorelemente

erhöht:

$$n \approx [D_C^\bullet]. \quad (2.17)$$

## 2.3 Elektrische Leitfähigkeit

Materialien mit einer großen Bandlücke, wie sie oft bei Oxiden auftritt, haben einen vergleichsweise hohen spezifischen Widerstand. Daher wirken sie bei Impedanzmessungen wie ein Dielektrikum zwischen zwei Elektroden und zeigen ein kapazitives Verhalten. Das zugehörige Impedanzspektrum in der komplexen Ebene, also in der Darstellung  $Z''(Z')$ , stellt einen Halbkreis dar. Dieses kann mit Hilfe eines Ersatzschaltbildes bestehend aus einem Kondensator und einem parallel geschaltetem Widerstand, einem RC-Glied, beschrieben werden (vgl. Abbildung 2.3 links). Die Impedanz  $Z$  ergibt sich dann aus dem reellen Widerstand  $R$ , der Kreisfrequenz  $\omega$  und der Kapazität  $C$  [76]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{i\omega C}}. \quad (2.18)$$

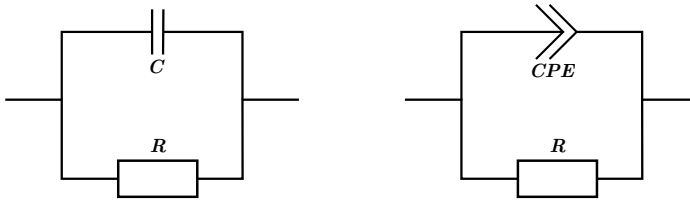


Abbildung 2.3: Ersatzschaltbilder eines RC- und eines R-CPE-Gliedes zur Auswertung von Impedanzspektren.

Aufgrund von Abweichungen vom idealen Kondensator wird bei der Auswertung von Impedanzspektren das sogenannte Constant Phase Element (CPE) an Stelle des Kondensators verwendet. Dieses ist in Abbildung 2.3 (rechts) dargestellt. Für den komplexen Widerstand ergibt sich mit den mathematischen Parametern  $P_c$  und  $T_c$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{T_c(i\omega)^{P_c}}}. \quad (2.19)$$

## 2 Grundlagen

Unter den Annahmen, dass die reellen Widerstände  $R$  aus den Gleichungen 2.18 und 2.19 für niedrige Frequenzen gleich sind und die Maxima der Halbkreise bei der gleichen Frequenz  $\omega_{\max}$  erreicht werden, lässt sich daraus die tatsächliche Kapazität wie folgt berechnen [77]:

$$C = R^{\frac{1-P_c}{P_c}} T_c^{\frac{1}{P_c}}. \quad (2.20)$$

### 2.4 Piezoelektrische Resonatoren

Für die Beschreibung von resonanten Komponenten aus Langasit müssen mechanische und piezoelektrische Materialeigenschaften betrachtet werden. Die Grundlage bilden hier die piezoelektrischen Gleichungen, in denen elektrische und mechanische Größen miteinander verknüpft sind. So gilt beispielsweise für den Fall, dass das elektrische Feld  $E$  und die mechanische Spannung  $T$  als unabhängige Variablen vorliegen [46]:

$$S = s^E \cdot T + d \cdot E, \quad (2.21)$$

$$D = d \cdot T + \epsilon^T \cdot E.$$

Die obere Gleichung beschreibt die Dehnung  $S$ , also die relative Längenänderung eines Körpers, aufgrund einer mechanischen Spannung  $T$  und eines elektrischen Feldes. Die untere beschreibt die Polarisation aufgrund einer Spannung und eines elektrischen Feldes. In der allgemeinen Schreibweise stellen die elastische Nachgiebigkeit  $s = s_{ijkl}$  einen Tensor der vierten Stufe und entsprechend der piezoelektrische Koeffizient  $d = d_{ikl}$  einen Tensor der dritten Stufe sowie der dielektrische Koeffizient  $\epsilon = \epsilon_{ij}$  einen Tensor der zweiten Stufe dar.

Zur Vereinfachung ist es möglich, die Beschreibung in eine Matrixschreibweise zu überführen (vgl. [78]), so dass alle relevanten Einträge in der nachfolgenden Elasto-Piezo-Dielektrischen Matrix enthalten sind:

$$\left[ \begin{array}{c|c} c & d^t \\ \hline d & \epsilon \end{array} \right] = \quad (2.22)$$

$$\left[ \begin{array}{cccccc|ccc} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & 0 & 0 & d_{11} & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{13} & -c_{14} & 0 & 0 & -d_{11} & 0 & 0 \\ c_{13} & c_{13} & c_{33} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ c_{14} & -c_{14} & 0 & c_{44} & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & c_{14} & 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{14} & c_{66} & 0 & -2d_{11} & 0 \\ \hline d_{11} & -d_{11} & 0 & d_{14} & 0 & 0 & \varepsilon_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -d_{14} & -2d_{11} & 0 & \varepsilon_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{33} \end{array} \right] .$$

Durch die beiden Trennlinien sind die elastischen von den piezoelektrischen und den dielektrischen Beiträgen getrennt. Die Untermatrix  $d^t$  stellt dabei die Transponierte von  $d$  dar. Die Koeffizienten dieser Matrix wurden von Raumtemperatur [79] bis in den Hochtemperaturbereich bestimmt [75]. Von Bedeutung für die nachfolgenden Untersuchungen sind aufgrund des verwendeten y-Schnittes bei den Langasitsubstraten die Komponente  $c_{66}$  der Steifigkeit und die piezoelektrische Matrix für die Anregung.

Ohne eine mechanische Spannung reduziert sich Gleichung 2.21 in der Matrixschreibweise zu:

$$S = d^t \cdot E. \quad (2.23)$$

Im Falle eines y-Schnittes kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes in y-Richtung eine Auslenkung erzeugt werden:

$$\left[ \begin{array}{cccc} d_{11} & 0 & 0 \\ -d_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & -d_{14} & 0 \\ 0 & -2d_{11} & 0 \end{array} \right] \left[ \begin{array}{c} 0 \\ E_2 \\ 0 \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -d_{14}E_2 \\ -2d_{11}E_2 \end{array} \right]. \quad (2.24)$$

Die Dehnung  $S$  ist in dieser Darstellung ein Vektor mit 6 Komponenten. Die oberen drei Einträge entsprechen den Auslenkungen in x-, y- und z-Richtung. Die unteren sind Drehungen bzw. Scherbewegungen in der yz-, xz- und xy-Ebene.

## Scherschwinger und Mikrowaagen

Gleichung 2.24 zeigt, dass bei einem Langasitsubstrat mit einem y-Schnitt und einem elektrischen Feld in y-Richtung die Dehnungskomponente  $S_6$  in der xy-Ebene ungleich null ist. Somit findet eine Scherung in x-Richtung statt. Diese kann durch Anlegen einer Wechselspannung genutzt werden, um eine Scherschwingung in dem Substrat zu erzeugen. Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Auslenkung eines Scherschwingers im Querschnitt. Innerhalb des Substrates kann sich eine transversale Welle ausbreiten, welche durch Reflexion an den Oberflächen konstruktiv zu einer stehenden Welle interferieren kann. Die Resonanzbedingung ist durch die Dicke  $d_R$  und die Schallgeschwindigkeit  $v$  bzw. durch die piezoelektrisch versteifte elastische Konstante  $\overline{c_{66}}$  und die Dichte  $\rho_R$  des Resonators gegeben:

$$f^{[n]} = \frac{n \cdot v}{2d_R} = \frac{n}{2d_R} \sqrt{\frac{\overline{c_{66}}}{\rho_R}} \quad (2.25)$$

mit

$$\overline{c_{66}} = c_{66} (1 + k_{26}^2) = c_{66} \left( 1 + \frac{e_{26}^2}{\epsilon_{22} c_{66}} \right). \quad (2.26)$$

Die Zahl  $n$  gibt hier die Mode bzw. die Anzahl der Schwingungsknoten im Substrat an. Aufgrund der Anregung mit einer Scherbewegung, bei der die obere und die untere Seite des Resonators immer entgegengesetzt ausgelenkt werden, können nur die ungeraden Moden ( $n = 1, 3, 5, \dots$ ) angeregt werden.

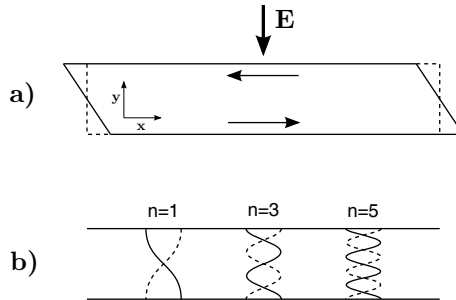


Abbildung 2.4: Auslenkung eines Langasitscherschwingers in x-Richtung (a) und Darstellung der ersten 3 Schwingungsmoden.



Die Materialparameter können zu einer Frequenzkonstanten zusammengefasst werden, so dass sich bei Raumtemperatur näherungsweise für die Resonanzfrequenz der Grundmode ergibt [80]:

$$f^{[1]} = \frac{1380}{d_R} \text{ kHz mm.} \quad (2.27)$$

Neben der genannten Resonanzbedingung zeigen die beschriebenen Resonatoren aus Langasit oder auch Quarz eine Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von einer Massebeladung. Da sich die Resonanz eines solchen Resonators sehr genau bestimmen lässt, findet dieser Effekt Anwendung als Mikrowaage. Eine Masseänderung pro Fläche (auch Massebelegung)  $\Delta m/A = \rho_S d_S$ , wie sie beispielsweise durch eine aufgetragene Schicht der Dicke  $d_S$  und der Dichte  $\rho_S$  entsteht, verursacht eine Frequenzänderung  $\Delta f$ . Mit Hilfe der Sauerbrey-Gleichung kann dieses wie folgt beschrieben werden [81, 82]:

$$\begin{aligned} \Delta f &= -\frac{f}{\rho_R \cdot d_R} \cdot \frac{\Delta m}{A} \\ &= -\frac{2f^2}{v \cdot \rho_R} \cdot \rho_S d_S \\ &= -\frac{v}{2\rho_R \cdot d_R^2} \cdot \rho_S d_S \\ &= -C_f \cdot \rho_S d_S. \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die ersten beiden Umformungen ergeben sich aus Gleichung 2.25. Von Bedeutung ist hier, dass die Frequenzänderung proportional zu  $f^2$  bzw.  $d^{-2}$  ist, so dass mit steigender Frequenz bei gegebener Masseänderung erheblich höhere Frequenzänderungen erreicht werden können. Bei der dritten Umformung werden die Ausdrücke des Bruches zur sogenannten Massensensitivität  $C_f$  zusammengefasst.

### Biegebalken

Die in dieser Arbeit betrachteten Biegebalken sind aus einem Langasitsubstrat mit einem y-Schnitt gefertigte Balken, welche zu einer Biegeschwingung angeregt werden können. Abbildung 2.5 a) zeigt den

## 2 Grundlagen

schematischen Aufbau und die entsprechende Orientierung. Die Elektroden werden auf der Ober- und Unterseite des Balkens aufgebracht und erzeugen durch die Scherkomponente  $S_6$  in der  $xy$ -Ebene eine Scherung, welche in a) und b) als ein Paar von grauen Pfeilen dargestellt ist. Zusätzlich fällt aus geometrischen Gründen hier die  $xz$ -Komponente  $S_5$  ins Gewicht. Auch diese Scherung in der  $xz$ -Ebene ist durch ein zweites Paar von grauen Pfeilen in der Abbildung gekennzeichnet. Damit führen die Scherkomponenten durch die einseitige Befestigung des Balkens zu einer geringen Auslenkung in  $y$ - und  $z$ -Richtung (schwarze Pfeile).

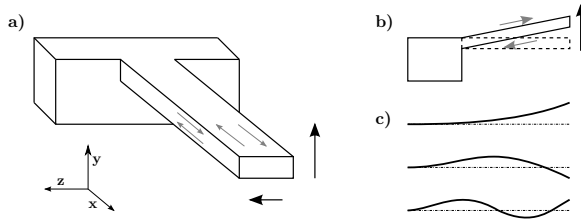


Abbildung 2.5: Schematischer Aufbau eines Biegebalkens mit den resultierenden Auslenkungen (a und b) und Darstellung der ersten 3 transversalen Moden (c).

Bei Anregung mit der Resonanzfrequenz baut sich die Auslenkung zu einer Biegeschwingung auf. Diese wird aufgrund des stark unterschiedlichen Verhältnisses von der Dicke zur Breite durch die Bewegung in  $y$ -Richtung bestimmt und nur in dieser Richtung resonant anschwingen. Die Komponente in  $z$ -Richtung kann aber bei höheren Anregungsfrequenzen einen Beitrag für Torsionsschwingungen liefern.

Für die transversalen Schwingungen eines Biegebalkens ohne Massebeladung im Vakuum gilt die folgende Näherung zwischen den Resonanzfrequenzen  $f_n$ , der Länge  $l$  und der Dicke  $d$  [83]:

$$f^{[n]} = \frac{\alpha_n}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{Ed^2}{12\rho l^4}}. \quad (2.29)$$

Die Dichte  $\rho$  und der E-Modul  $E$  gehen als einzige Materialkonstanten ein, wobei  $E$  den entscheidenden Beitrag zur Temperaturabhängigkeit liefert.

$n$  und die Koeffizienten  $\alpha_n$  ( $\alpha_1 = 1,875$ ,  $\alpha_2 = 4,694$ ,  $\alpha_3 = 7,854$ ,  $\alpha_4 = 11,000$ , ...) beziehen sich auf die Schwingungsmoden. So entspricht  $n = 1$  der Grundschiwingung. Die ersten 3 transversalen Schwingungsmoden sind in Abbildung 2.5 c) schematisch dargestellt.

### Elektrische Charakterisierung von Resonatoren

Durch die Aufnahme eines Impedanzspektrums im Bereich der Resonanzfrequenz können elektrische Daten sowie physikalische Materialeigenschaften eines Resonators bestimmt werden. Das Impedanzspektrum eines piezoelektrischen Resonators kann vereinfacht mit rein elektrischen Komponenten beschrieben werden. Dazu wird das Butterworth-van Dyke-Ersatzschaltbild (BvD) oder darauf basierende Weiterentwicklungen verwendet [13]. In Abbildung 2.6 ist das sogenannte erweiterte BvD-Ersatzschaltbild dargestellt. Es zeigt einen Serienschwingkreis bestehend aus einem Widerstand  $R_m$ , einem Kondensator  $C_m$  und einer Spule  $L_m$  sowie einen parallel geschalteten Kondensator  $C_b$ . Diese Komponenten bilden das eigentliche BvD-Ersatzschaltbild. Zusätzlich ist ein weiterer Widerstand  $R_b$  parallel geschaltet, welcher eine eventuelle Leitfähigkeit des Materials berücksichtigt (grau dargestellt). Das erweiterte BvD-Ersatzschaltbild eignet sich gut zur Beschreibung von Resonanzspektren bei hohen Temperaturen [52].

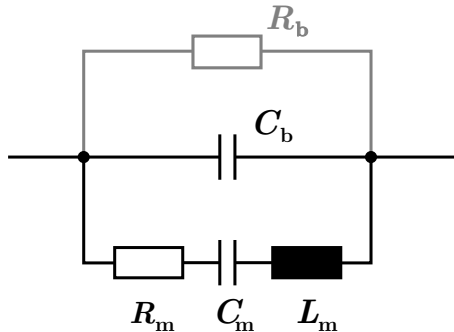


Abbildung 2.6: Erweitertes BvD-Ersatzschaltbild zur elektrischen Beschreibung eines piezoelektrischen Resonators.

Bei der Verwendung von resonanten Bauteilen in der Sensorik wird oft die

## 2 Grundlagen

Serienresonanzfrequenz ausgewertet, welche keinen Einfluss von Streukapazitäten aufweist. Sie berechnet sich aus den elektrischen Größen des Serienschwingkreises

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L_m C_m}}. \quad (2.30)$$

Im Resonanzspektrum durchläuft die Konduktanz  $Y'$ , also der Realteil der Admittanz, bei dieser Frequenz ein Maximum. Dadurch kann  $f_s$  relativ einfach bestimmt werden, indem eine Lorentzfunktion an die Konduktanz angefitet wird:

$$Y'(f) = Y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\Delta f_s}{4(f - f_s)^2 + \Delta f_s^2} \quad (2.31)$$

In Abbildung 2.7 ist der Verlauf einer Lorentzfunktion mit den charakteristischen Größen  $Y_0$ ,  $A$ ,  $\Delta f_s$  und  $f_s$  dargestellt. Die Lorentzfunktion wird bei der Serienresonanzfrequenz  $f = f_s$  maximal.  $\Delta f_s$  ist die Halbwertsbreite und wie folgt definiert:  $\Delta f_s = f_2 - f_1$  mit  $2Y'(f_2) = 2Y'(f_1) = Y'(f_s) - Y_0$ .  $Y_0$  beschreibt die Basisverschiebung der Lorentzfunktion senkrecht zur x-Achse und entspricht der Volumenleitfähigkeit.  $A$  wird zur Skalierung der Funktion benötigt. Durch die Reduzierung der Fitparameter von effektiv sieben beim BvD-Ersatzschaltbild auf vier beim Fit mit einer Lorentzfunktion verringern sich die Ungenauigkeit bei der Anpassung und der benötigte Rechenaufwand deutlich.

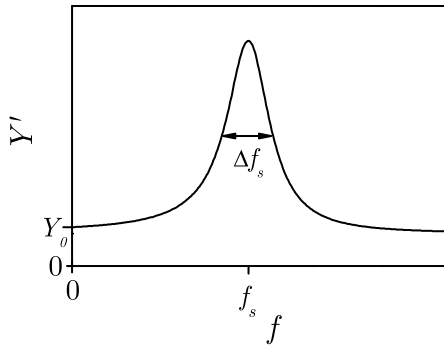


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung der Lorentzfunktion zur Bestimmung der Serienresonanzfrequenz.

Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung von Resonanzen ist der Güte- oder auch  $Q$ -Faktor. Dieser ist eine dimensionslose Größe, welche das Verhältnis aus gespeicherter Energie zu dissipierter Energie (Energieverluste) während einer Schwingung angibt:

$$Q = 2\pi \frac{\text{gespeicherte Energie pro Schwingung}}{\text{dissipierte Energie pro Schwingung}}. \quad (2.32)$$

Die Bestimmung des  $Q$ -Faktors kann auf zwei Arten erfolgen. Einerseits kann er anhand des BvD-Ersatzschaltbildes und andererseits aus der an die Konduktanz angepassten Lorentzfunktion berechnet werden [47, 84]. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{R_m} \sqrt{\frac{L_m}{C_m}} && (\text{BvD-Fit}) \\ &\approx 1,5 \frac{f_s}{\Delta f_s} && (\text{Lorentzfit}). \end{aligned} \quad (2.33)$$

Die Auswirkungen der Volumenleitfähigkeit und der damit verbundenen Dämpfung auf den effektiven  $Q$ -Faktor  $Q_{\text{eff}}$  können mit den beiden folgenden Gleichungen beschrieben werden [47]:

$$\begin{aligned} Q_{\text{eff}} &= \frac{1}{R_m} \sqrt{\frac{L_m}{C_m}} \frac{R_b}{R_b + R_m} = Q \frac{R_b}{R_b + R_m} && (\text{erweiterter BvD-Fit}) \\ &\approx 1,5 \frac{f_s}{\Delta f_s} \frac{Y'_{\text{max}} - Y_0}{Y'_{\text{max}}} = Q \frac{Y'_{\text{max}} - Y_0}{Y'_{\text{max}}} && (\text{Lorentzfit}). \end{aligned} \quad (2.34)$$

## 2.5 Feldemission

Unter dem Begriff Feldemission versteht man den Austritt von Elektronen aus einem Festkörper aufgrund eines starken elektrischen Feldes. Dieses Phänomen wurde nach verschiedenen experimentellen Beobachtungen von Fowler und Nordheim theoretisch erklärt [85].

Im Normalfall befinden sich die Elektronen eines Festkörpers in Abhängigkeit ihres energetischen Zustandes mehr oder weniger stark gebunden an den Atomrümpfen. Die Elektronen mit der höchsten Energie

## 2 Grundlagen

nahe dem Ferminiveau können sich im Fall von Metallen quasi frei bewegen. Analog zur Ionisierungsenergie bei Atomen und Molekülen definiert man die Austrittsarbeit  $\Phi$  als die minimale Energie, die einem Elektron mit der Energie des Ferminiveaus  $\mu$  zugeführt werden muss, um es ins Vakuum zu bringen (vgl. Abbildung 2.8, links). Diese Energie kann den Elektronen beispielsweise durch Photonen (Photoeffekt) oder durch Wärme (Glühemission) zugeführt werden.

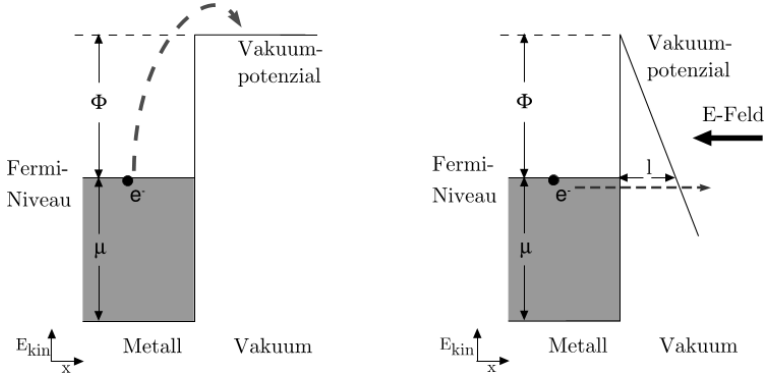


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Austrittsarbeit und des Vakuumpotenzials für ein Elektron an der Oberfläche eines Metalls. Links: ohne elektrisches Feld. Rechts: mit elektrischem Feld.

Durch ein elektrisches Feld wird das Vakuumpotenzial wie in Abbildung (2.8. rechts) schematisch dargestellt verformt und fällt stark ab. Es entsteht ein Maximum nahe der Oberfläche. Bei einem hinreichend starken Feld entsteht eine quantenmechanisch durchtunnelbare Barriere. Dieser Effekt wird messbar, wenn sich die Breite  $l$  der Barriere auf ein bis zwei Nanometer reduziert. Dazu werden Feldstärken von  $5 \times 10^7$  V/cm benötigt [85], welche sich üblicherweise nur durch inhomogene Felder an Spitzen erzeugen lassen.

Bei einem konstanten elektrischen Feld kann die Tunnelstromdichte durch den folgenden Ausdruck als Funktion des Potentials  $V$  und der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  beschrieben werden:

$$j(V, E_{\text{kin}}) = e \int_0^\infty D(V, E_{\text{kin}}) N(E_{\text{kin}}) dE_{\text{kin}}. \quad (2.35)$$

Dabei sind  $D(V, E_{\text{kin}})$  die Tunnelwahrscheinlichkeit und  $N(E_{\text{kin}})$  die Elektronenkonzentration als Produkt aus der Zustandsdichte und der Verteilungsfunktion. Mit Hilfe der Wentzel-Kramers-Brillouin-Näherung (WKB-Näherung) ergibt sich für eindimensionale Barrieren die Tunnelwahrscheinlichkeit [86]

$$D_{\text{WKB}} = \exp \left[ -2 \int_0^l k(x) dx \right], \quad (2.36)$$

mit

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V - E_{\text{kin}})}, \quad (2.37)$$

$$V = -F \cdot x, \quad (2.38)$$

und mit  $F$  als elektrischer Feldstärke.

Wenn man nur die Elektronen in der Nähe der Fermienergie  $E_{\text{kin}} \cong \mu$  betrachtet, so kann die Tunnelwahrscheinlichkeit wie folgt angenähert werden:

$$D = \frac{4(\Phi \mu)^{\frac{1}{2}}}{(\Phi + \mu)} \exp \left[ -B \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right]. \quad (2.39)$$

Dieser Ausdruck zeigt bereits die Abhängigkeit der Tunnelwahrscheinlichkeit von der Feldstärke und der Austrittsarbeit im Exponenten. Dabei stellt die Austrittsarbeit ein Maß für die Barrierenhöhe dar. Die Stärke des Feldes bestimmt die Breite der Tunnelbarriere, da das Vakuumpotential durch das anliegende elektrische Feld entsprechend stark deformiert wird. Wie man später sieht, bestimmt diese Abhängigkeit die Strom-Spannungscharakteristik von Feldemittern.

Für die explizite Betrachtung des Feldemissionsstromes müssen neben der Elektronenkonzentration weitere Effekte wie der Einfluss der Bildladung auf die Potenzialbarriere und alle Elektronen bis zum Fermi-niveau, also  $0 \leq E_{\text{kin}} \leq \mu$ , berücksichtigt werden. Abbildung 2.9 stellt die verschiedenen Einflüsse qualitativ dar. So ändert sich nicht nur der Potenzialverlauf im Vakuum, sondern auch nahe der Oberfläche im Festkörper. Aufgrund des Umfangs der vollständigen Betrachtung soll an dieser Stelle nur auf die Literatur verwiesen [85, 87, 88] und als Ergebnis die Fowler-Nordheim-

## 2 Grundlagen

Gleichung genannt werden:

$$j = \frac{A F^2}{\Phi t^2(y)} \exp \left[ -B v(y) \frac{\Phi^{\frac{3}{2}}}{F} \right]. \quad (2.40)$$

Für die Stromdichte in  $\text{A}/\text{cm}^2$  ergeben sich die Koeffizienten zu  $A = 1,54 \times 10^{-6}$  und  $B = 6,87 \times 10^{-7}$ . Weiter sind  $v(y)$  und  $t^2(y)$  die Nordheimschen elliptischen Funktionen, wobei  $y = 3,79 \times 10^{-4} \frac{\sqrt{F}}{\Phi}$  für  $F$  in  $\text{V}/\text{cm}$  und  $\Phi$  in  $\text{eV}$  ist. Um die Fowler-Nordheim-Gleichung auf Strom-Spannungs-

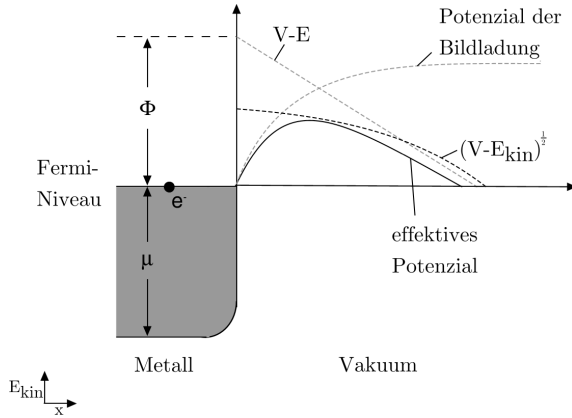


Abbildung 2.9: Darstellung des effektiven Potentials an einer Metalloberfläche bei einem starken elektrischen Feld unter der Berücksichtigung der WKB-Näherung und der Bildladung.

Kennlinien anwenden zu können, müssen die elliptischen Funktionen  $t(y)$  und  $v(y)$  berechnet werden. Angenäherte Werte finden sich in Tabellen (z.B. [87]). Nach Spindt können sie auch mit  $t^2(y) = 1,1$  und  $v(y) = 0,95 - y^2$  gut angenähert werden [89]. Die Stromdichte und die Feldstärke lassen sich wie folgt durch den Strom  $I$  bzw. die Spannung  $U$  ersetzen:

$$j = \frac{I}{\alpha} \text{ und } F = \beta U.$$

Dabei sind  $\alpha$  die Elektronen emittierende Fläche und  $\beta$  der sogenannte Feldverstärkungsfaktor.



Schlußendlich kann für den Strom einer Feldemissionsspitze die folgende Gleichung angegeben werden:

$$I = a_{\text{FN}} U^2 \exp \left[ \frac{-b_{\text{FN}}}{U} \right], \quad (2.41)$$

mit

$$a_{\text{FN}} = \frac{\alpha A \beta^2}{1,1 \Phi} \cdot \exp \left[ \frac{B \cdot 1,44 \times 10^{-7}}{\Phi^{\frac{1}{2}}} \right] \quad (2.42)$$

und

$$b_{\text{FN}} = \frac{0,95 B \Phi^{\frac{3}{2}}}{\beta}. \quad (2.43)$$

Der Strom wird in A, die Austrittsarbeit in eV,  $\alpha$  in  $\text{cm}^2$  und der Feldverstärkungsfaktor in  $1/\text{cm}$  angegeben. Bei relativ schmal zulaufenden Spitzen ist  $\beta = 1/(k \cdot r)$ , also bis auf einen Faktor  $k$  gleich dem reziproken Verrundungsradius  $r$  der Spitze<sup>2</sup>. Bei vielen Feldemissionsexperimenten gilt  $k \cong 5$ .

### 2.5.1 Temperaturabhängigkeit der Feldemission

Die Gleichungen 2.40 bzw. 2.41 gelten streng genommen nur bei 0 K. Bei höheren Temperaturen müssen weitere Effekte berücksichtigt werden. Bei Temperaturen zwischen RT und 900 K erhöht sich die Feldemissionsstromdichte, da aufgrund der Temperatur energetisch höhere Zustände entsprechend der Fermiverteilung besetzt werden und so mehr Elektronen die Barriere durchtunneln können. In [88] wird die Erhöhung der Stromdichte mit der folgenden analytisch hergeleiteten Gleichung angegeben:

$$j(T) = j(0 \text{ K}) \frac{\frac{3}{2} \pi k_{\text{B}} T b \Phi^{\frac{3}{2}} / F}{\sin \left[ \frac{3}{2} \pi k_{\text{B}} T b \Phi^{\frac{3}{2}} / F \right]}. \quad (2.44)$$

Dabei ist  $b = 6,8 \times 10^7 (1-y)^{\frac{1}{2}}$  der Bild-Korrekturterm. Bei RT beträgt die Feldemissionsstromdichte  $j(300 \text{ K}) = 1,03 j(0 \text{ K})$  und für den HT-Bereich ergibt sich beispielsweise  $j(1000 \text{ K}) = 1,5 j(0 \text{ K})$ .

<sup>2</sup>Eine Methode zur Annäherung der Feldstärke stellt der Kugelkondensator dar. Bei hinreichend unterschiedlichen Radien der Kugeln kann der Beitrag der äußeren Kugel vernachlässigt werden, wodurch sich das  $1/r$ -Potenzial ergibt. Der Faktor  $k$  stellt den Korrekturfaktor zwischen dem Ideal einer Kugel und einer konisch zulaufenden halbkugelförmigen Spitze dar.

## 2 Grundlagen

Bei hohen Temperaturen können Elektronen auch aufgrund ihrer thermischen Energie die Oberfläche eines Festkörpers verlassen. Bei dieser sogenannten Glühemission kann die Stromdichte  $j_g(T)$  berechnet werden [88]:

$$j_g(T) = 120 T^2 \exp\left(\frac{-\phi}{k_B T}\right). \quad (2.45)$$

Exemplarisch werden die Glühemissionsstromdichten für Platin mit einer Austrittsarbeit von 5,6 eV in Tabelle 2.1 dargestellt. Die Werte zeigen, dass Glühemission erst ab Temperaturen von ca. 1500 K relevante Beträge liefern.

*Tabelle 2.1:* Glühemissionsstromdichten von Platin in Abhängigkeit von der Temperatur

Temperatur [K]	300	900	1058	1500
$j_g(T)$ [A/cm <sup>2</sup> ]	$1,2 \times 10^{-88}$	$2,2 \times 10^{-24}$	$1,6 \times 10^{-19}$	$2,8 \times 10^{-11}$

Darüber hinaus können bei höheren Temperaturen die oben angenommenen Näherungen zur Tunnelwahrscheinlichkeit  $D$  nicht mehr verwendet werden. So schließt sich oberhalb der oben genannten Temperaturen ein Bereich an, in dem Glühemission und Feldemission zusammen auftreten und nur noch numerisch angenähert werden können. Grundsätzlich zeigt sich, dass starke elektrische Felder auch bei höheren Temperaturen einen hohen Feldemissionsstrom verursachen. Dabei wird der Einfluss der Energie des tunnelnden Elektrons geringer [88].

### 3 Experimenteller Teil

Im Folgenden werden die Experimente beschrieben, die dieser Arbeit zu Grunde liegen. Gemäß der Zielstellung wurde die Schaffung von dotierten Bereichen in Langasit untersucht. Oberflächennahe Dotierungen wurden durch das Eindiffundieren von Kationen aus einer zuvor aufgetragenen Quellschicht bei hohen Temperaturen erzeugt. Der Diffusionsprozess wurde durch die Aufnahme von Konzentrationsprofilen mit einem Sekundärionenmassenspektrometer (SIMS) analysiert. Darüber hinaus konnte durch Isotopenaustauschexperimente der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff und dessen Beitrag zur Leitfähigkeit in dotierten LGS-Bereichen bestimmt werden. Die Auswirkungen der Dotierungen auf die Leitfähigkeit wurden mittels Impedanzspektroskopie in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

Miniaturisierte LGS-Strukturen wurden durch nasschemisches Ätzen hergestellt. Im Anschluss wurden LGS-Strukturelemente hinsichtlich ihrer Stabilität und der Funktionalität resonanter Bauteile bei hohen Temperaturen untersucht. Dabei wurden die Strukturen mit einem optischen Mikroskop hinsichtlich ihrer Größe, Form, Ätzfehler und Oberflächenbeschaffenheit charakterisiert. Zur Bestimmung der resonanten Eigenschaften von Biegebalken und Scherschwingern wurde ein Netzwerkanalysator verwendet. Für den Messbereich von 1 Hz bis 10 kHz oder für höhere Anregungsspannungen konnte im Falle der Biegebalken ein Impedanzspektrometer eingesetzt werden. Zur Messung von Feldemissionsströmen stand ein Elektrometer zur Verfügung.

#### 3.1 Dotierung von Langasit und Diffusionsuntersuchungen

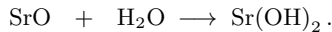
##### Diffusionsglühungen aus einer Quellschicht

Für die Dotierungen wurden einseitig polierte LGS-Substrate (y-Schnitt) mittels Laserablation (auch Pulsed Laser Deposition, PLD) mit einer

### 3 Experimenteller Teil

dünnen Quellschicht versehen. Die PLD-Targets wurden aus den in Pulverform vorliegenden Oxiden bzw. im Fall von Strontium aus dem Karbonat des jeweiligen Dotierstoffes hergestellt. Die gepressten Tabletten hatten einen Durchmesser von 12 bzw. 20 mm und zeigten nach dem Sinterprozess eine ausreichende Stabilität für den PLD-Prozess. Die Reinheit der Ausgangsstoffe lag bei mindestens 99,9 %. Die Abscheidung der Quellschichten erfolgte mit einem Excimerlaser (Compex 205, Fa. Lambda Physik, KrF, 248 nm). Die Abscheideparameter waren für alle Dotierstoffe:  $p < 2 \times 10^{-6}$  mbar, 200 mJ, 10 Hz. Die Schichtdicken wurden mit einem Profilometer (Alpha-Step, Fa. Tencor) bestimmt und betrugen zwischen 20 und 1500 nm.

Auf das Karbonat wurde zurückgegriffen, weil es eine einfachere Handhabung und eine größere Stabilität aufweist. So ist Strontiumoxid stark hygroskopisch und reagiert mit Wasser zu Strontiumhydroxid:



Diese Reaktion wirkt sich einerseits auf die Stabilität des Laserablationstargets als auch auf die eigentliche Quellschicht aus. So zersetzt sich das gesinterte Target in wenigen Tagen. SrO-Schichten zeigen eine erhöhte Rauheit und eine schlechte Haftung auf dem Substrat. Strontiumkarbonat ist bei Raumtemperatur stabil. Da die Zersetzungstemperatur unterhalb der gewählten Glühtemperaturen liegt, lag während der Diffusionsglühungen nur noch das Oxid als Quellschicht vor:



Die Diffusionsglühungen erfolgten in einem PID-geregelten Muffelofen an Luft mit einer Temperaturrampe von 5 K/min beim Aufheizen und beim Abkühlen.<sup>1</sup> Die Glühzeiten betrugen mehrere Stunden. Durch die im Verhältnis zur Glühdauer geringen Aufheizzeiten und die exponentielle Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Temperatur, können Aufheizeffekte vernachlässigt werden. Beispielsweise ergibt sich nach [90] für Praseodym in Langasit während einer 24 stündigen Glühung bei 1200 °C eine effektive Verlängerung der Glühzeit von 17 min. Das

---

<sup>1</sup>Die Ausnahme bildeten die Glühungen oberhalb von 1300 °C, wo die Aufheizrate ab dieser Temperatur auf 2 K pro Minute reduziert wurde.

entspricht einer Abweichung von 1,1 %.

Zur übersichtlichen Darstellung sind alle Dotierelemente mit den jeweils verwendeten Ausgangsstoffen, den Schmelztemperaturen  $T_S$ , den Zersetzungtemperaturen  $T_Z$  und den Glühtemperaturen in Tabelle 3.1 dargestellt.

*Tabelle 3.1:* Dotierstoffe und charakteristische Temperaturen

Dotierstoff	$T_S$ [°C]	$T_Z$ [°C]	Glühtemperaturen [°C]
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1512		800 - 1400
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2300		1200 - 1430
SrCO <sub>3</sub>	1494	1100	1200 - 1400

#### Isotopenaustauschglühungen aus der Gasphase

Zur Untersuchung der Leitfähigkeitsmechanismen in Langasit mit starken Strontiumdotierungen wurde das Diffusionsverhalten von Sauerstoff in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Grundlage bildeten Strontium dotierte Proben mit einem bekannten Konzentrationstiefenprofil. Diese wurden zur Einstellung der entsprechenden Sauerstoffstöchiometrie für mehrere Stunden bei den für die Isotopenaustauschglühung vorgesehenen Temperaturen an Luft equilibriert. Die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung war damit mindestens 4 mal höher als die Glühzeit für die Austauschglühung. Diese fand in einem gasdichten Ofen in einer Sauerstoffatmosphäre des Isotops <sup>18</sup>O (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>-Anteil im Gas  $\approx$  80–90 %) bei einem Absolutdruck von 200 mbar statt. Die Ofenkonstruktion ermöglichte ein schnelles Positionieren und Entfernen der Probe im heißen Bereich, so dass Glühungen zwischen 10 und 60 min. bei Temperaturen von 600 bis 800 °C möglich waren.

#### Aufnahme von Konzentrationstiefenprofilen

Die Analyse der Diffusionstiefenprofile erfolgte sowohl für die Experimente mit der chemischen Diffusion als auch für die mit der Tracerdiffusion mittels SIMS. Auf eine Beschreibung dieses Messverfahrens wird aufgrund des Umfangs an dieser Stelle verzichtet und nur auf die Literatur verwiesen

### 3 Experimenteller Teil

(beispielsweise [91]). Die vorliegenden Messungen wurden im Wesentlichen mit einer Cameca IMS 3f durchgeführt. Der Primärionenstrahl bestand aus  $O^-$ -Ionen mit einer kinetischen Energie von 5 keV. Die Profile der Isotopenaustauschexperimente wurden zusätzlich mit einer Cameca IMS 5f mit einem  $Cs^+$ -Primärionenstrahl vermessen. Der Primärionenstrahl rasterte ein Feld von  $250 \times 250 \mu m^2$  ab. Der zu untersuchende Bereich wurde mittig in diesem Feld auf  $150 \times 150 \mu m^2$  begrenzt, um eine Beeinflussung durch die Kraterwände auszuschließen.

Zur Vermeidung von Aufladungseffekten durch den Ionenstrahl wurden auf die Oberflächen der Proben eine elektrisch leitende Gold- oder Graphitschicht abgeschieden. Die Tiefe der durch die Messung erzeugten SIMS-Krater wurde mit Hilfe eines Profilometers bestimmt und mit der Sputterzeit korreliert. Abbildung 3.1 zeigt das Tiefenprofil eines SIMS-Kraters mit dem für die massenspektroskopische Auswertung begrenzten Bereich.

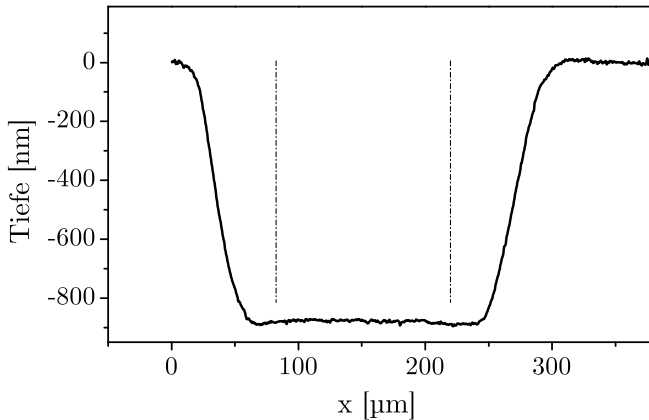


Abbildung 3.1: Profilometeraufnahme eines SIMS-Kraters nach einer Sputterzeit von 69 Minuten. Nur der Bereich zwischen den gestrichelten Linien wird massenspektroskopisch ausgewertet.

Da bei einer SIMS-Messung keine Konzentrationen, sondern Zählraten bzw. Intensitäten in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen werden, geben Tiefenprofile nur die Konzentrationsänderungen der detektierten Ionen wieder. Für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten reichen die

Intensitäten aus. Absolute Konzentrationen können daraus nur unter bestimmten Bedingungen berechnet werden. So müssen beispielsweise die ursprüngliche Schichtdicke, die Dichte, die Stöchiometrie und die Abdampftrate der Quellschicht bekannt sein.

### 3.2 Impedanzmessungen

Der Einfluss von Dotierungen in Langasit auf die Leitfähigkeit wurde mit Hilfe von Impedanzmessungen untersucht. Zu diesem Zweck wurden einseitig polierte quadratische Langasitsubstrate mit Kantenlängen von 5–10 mm und einer Stärke von 0,2–0,7 mm partiell oberflächendotiert und mit Platinelektroden versehen. Die Dotierung erfolgte analog zu den Diffusionsexperimenten durch Laserpulsabscheidung einer Quellschicht und anschließende Einwärtsdiffusion bei Temperaturen zwischen 1200 und 1400 °C an Luft. Abbildung 3.2 zeigt schematisch die Probengeometrie mit dem dotierten Bereich und die Anordnung der Elektroden. Die laterale Struktur wurde im Fall der Dotierschicht mit Hilfe einer Schattenmaske während der Schichtabscheidung erreicht. Die hochtemperaturstabilen Platinelektroden wurden ebenfalls mittels Laserablation aufgebracht. Für definierte Elektrodenabstände und -breiten erfolgte hier eine Strukturierung durch Fotolithografie und Abhebeteknik (Lift-Off-Technik). Die Elektrodendicke betrug ca. 200 nm.

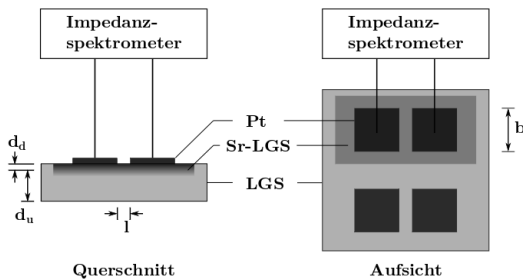


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Probengeometrie zur Bestimmung der Leitfähigkeit von dotierten und undotierten Bereichen einer Langasitprobe.

### 3 Experimenteller Teil

Die Probengeometrie ermöglichte eine oberflächennahe Impedanzmessung in der Ebene. Dabei wurden Spektren mit einem Impedanzspektrometer Solartron 1260 zwischen jeweils 2 Elektroden sowohl im dotierten als auch im undotierten Bereich als Referenz aufgenommen. Die Messungen wurden bei Temperaturen von 250–700 °C an Luft durchgeführt. Dabei erstreckte sich der Frequenzbereich von 1 Hz bis 1 MHz. Die Amplitude betrug 0,5 V. Die Messabweichung des Impedanzspektrometers hängt stark von der Messfrequenz und der zu messenden Impedanz ab. Für die hier durchgeführten Messungen kann die Messabweichung beispielsweise oberhalb von 10 MΩ bis zu 10 % betragen und ab Frequenzen von 10 kHz noch deutlich steigen [92].

Die Leitfähigkeit des dotierten Bereichs  $\sigma_{\text{dot}}$  kann bei bekannter Geometrie wie folgt aus der Dicke des dotierten Bereiches  $d_{\text{dot}}$ , der Dicke des darunterliegenden undotierten Bereiches  $d_{\text{undot}}$ , der Elektrodenbreite  $b$ , des Elektrodenabstandes  $l$ , der Leitfähigkeit von undotiertem Langasit  $\sigma_{\text{undot}}$  und des bestimmten Widerstandes  $R$  berechnet werden (vgl. Abbildung 3.2):

$$\begin{aligned} \frac{1}{R} &= \sigma_{\text{dot}} d_{\text{dot}} \frac{b}{l} + \sigma_{\text{undot}} d_{\text{undot}} \frac{b}{l} && \text{bzw.} \\ \sigma_{\text{dot}} &= \frac{l}{R b d_{\text{dot}}} - \frac{\sigma_{\text{undot}} d_{\text{undot}}}{d_{\text{dot}}} \end{aligned} \quad (3.1)$$

### 3.3 Herstellung von Strukturelementen

Die Herstellung von Strukturelementen und piezoelektrischen Komponenten wurde durch die Anwendung verschiedener Methoden erreicht. Da es zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Erfahrungen im Bereich der Mikrostrukturierung von Langasit gab (vgl. 1.1.2), mussten eigene Prozesse entwickelt, angepasst und untersucht werden. Nachfolgend werden die verwendeten Prozesse zur Herstellung von LGS-Strukturen beschrieben. Weitere Details finden sich im Anhang A.1 und in [93, 94].



#### 3.3.1 Lithographie

Auf Fotolack basierende Maskierungen wurden für die Herstellung von Elektroden und für die Strukturierung vom Substratmaterial verwendet. Der Maskierungsprozess ist in Abbildung 3.3 schematisch dargestellt.

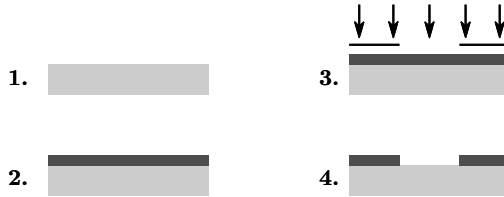


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Maskierungsprozesses.

Auf eine polierte LGS-Oberfläche wird ein polymerbasierter Fotolack (TI 35, Fa. Microchemicals) durch Aufschleudern (sog. Spin Coating, Schritt 2) aufgebracht. Nach einem Temperschritt zum Entfernen von Lösungsmitteln wird die Probe mit einem UV-Belichter belichtet. Die verwendeten Fotomasken beschränken die minimale Strukturgröße auf 20 – 30  $\mu\text{m}$ . Die Lackdicke kann ohne Lackverdünnung zwischen 2 und 10  $\mu\text{m}$  eingestellt werden.

Darüber hinaus können durch die Verwendung von Fotomasken mit Grautönen Lackmaskierungen mit einer sich ändernden Lackdicke geschaffen werden, welche durch Ionenätzen in das Substrat übertragen werden können. Dieses Verfahren kann beispielsweise zur Herstellung von gewölbten Membranen mittels Ionenätzen verwendet werden [95].

#### 3.3.2 Nasschemisches Ätzen

Das nasschemische Ätzen stellt die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Methode zur Strukturierung von LGS-Komponenten dar. Während der Untersuchung und der Optimierung des Ätzprozesses wurden sowohl die Maskierung als auch die Ätzmedien variiert. Als Ergebnis erwiesen sich polymerbasierte Fotolackmasken gegenüber metallischen Hartmasken gerade bei höheren Temperaturen als langlebiger und damit stabiler. So werden metallische Masken leicht unterätzt und lösen sich ab.

### 3 Experimenteller Teil

Bei den Ätzmedien wurden zwei Lösungen erfolgreich verwendet: konzentrierte Phosphorsäure (AG Fritze) und eine Mischung aus Salzsäure und Flusssäure (AG Schmidt). Lösungen mit Salpeter- oder Essigsäure, welche für eine Reduzierung der Rauheit vorgeschlagen werden [57, 96], führten zu einem raschen Ablösen der Polymermasken (für Details siehe A.1).

Die beiden Ätzmedien unterscheiden sich hinsichtlich ihres Ätzverhaltens stark. Der HF-basierte Prozess ist isotrop und ermöglicht Ätzgeschwindigkeiten bis  $60 \mu\text{m/h}$ . Phosphorsäure ätzt Langasit anisotrop. Bei  $90^\circ\text{C}$  betragen die Ätzgeschwindigkeiten beispielsweise in positiver x-Richtung  $90 \mu\text{m/h}$ , in negativer x-Richtung  $35 \mu\text{m}$ , in y-Richtung  $90 \mu\text{m/h}$  und in z-Richtung  $65 \mu\text{m/h}$ . Diese Geschwindigkeiten ermöglichen das Ätzen von LGS bis zu einigen hundert Mikrometern in akzeptablen Zeiten.

Ausgehend von Substraten mit einem y-Schnitt, d.h. einer Hauptätzrichtung parallel zur y-Achse, ergeben sich aufgrund der Anisotropie unterschiedlich steile Ätzkanten. Diese können die Herstellung von Membranen oder auch Spitzen begünstigen. So ergibt sich in positiver x-Richtung eine steile und in negativer x-Richtung eine flache Kante. Abbildung 3.4 stellt schematisch die resultierenden Ätzformen am Beispiel einer einseitig geätzten Membran dar. Hier wird der Einfluss der

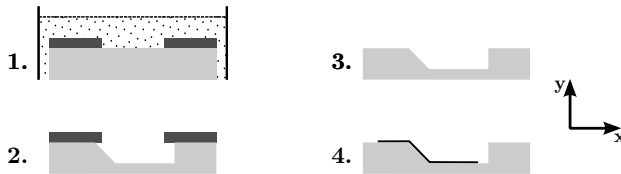


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des Ätzprozesses.

Anisotropie auf die Steilheit der Kanten in der x-Richtung verdeutlicht. Die beiden Kanten in positiver und negativer z-Richtung sind gleich und gegenüber der positiven x-Richtung etwas flacher. Sie weisen nur eine übliche Verrundung auf. Sowohl die unterschiedlichen Steilheiten an den Ätzkanten wie auch allgemeine Verrundungserscheinungen können mit der Ätztiefe abgeschätzt werden. Das bedeutet, dass beispielsweise bei einer Ätztiefe in y-Richtung von  $50 \mu\text{m}$  auch eine Verrundung von etwa

50  $\mu\text{m}$  vorliegt. In negativer x-Richtung ergibt sich aufgrund der 3 mal geringeren Ätzgeschwindigkeit eine Überlagerung aus der Verrundung und der Abflachung der Ätzkante, welche ca. 150  $\mu\text{m}$  beträgt. In der positiven x-Richtung erstreckt sich die Kante dann auf nur noch ca. 20  $\mu\text{m}$ . Das bedeutet, dass nur bei Strukturen mit lateralen Dimensionen in der Größenordnung der Äztiefe, wie sie beispielsweise bei der Herstellung von Spitzen auftreten, der Einfluss der Kanten berücksichtigt werden muss. Im Umkehrschluss spielen die Kanten bei Membranen keine Rolle, da die Äztiefen deutlich kleiner als die Durchmesser sind.

Weiter entscheidend für die Qualität von LGS-Strukturen ist eine Minimierung von Ätzdefekten. Hier zeigten die Versuche, dass die Ausgangsrauheit einen wesentlichen Einfluss auf die Anzahl und Größe der Defekte hat. So entstehen diese aufgrund der größeren Angriffsfläche leichter auf rauen Oberflächen und vergrößern sich schnell, je länger und tiefer geätzt wird. Dieses kann im Extremfall bei dünnen Membranen zu Löchern führen. Ausgangssubstrate mit mittleren Rauheiten von weniger als 5 nm bildeten die Grundlage für die hergestellten Strukturen, welche nur sehr wenige bis gar keine Ätzdefekte aufwiesen.

#### 3.3.3 Langasit-Spitzen

Der in Abschnitt 3.3.2 beschriebene anisotrope Ätzprozess kann verwendet werden, um Langasitspitzen mit Verrundungsradien von weniger als 50 nm zu erzeugen. Konkret wurden Feldemitterspitzen aus LGS mittels eines dreistufigen Ätzprozesses hergestellt. Dieser wird nachfolgend kurz vorgestellt.

Langasitsubstrate mit einem Durchmesser von 1 cm und einer Dicke von 250  $\mu\text{m}$  werden in 90 °C heißer Phosphorsäure abhängig vom Design einseitig auf 50 bis 100  $\mu\text{m}$  so ausgedünnt, dass außen ein 1,5 mm breiter Ring zur Stabilisierung stehen bleibt. Aufgrund der Anisotropie weisen die Kanten nach dem Ätzen eine unterschiedliche Steilheit auf: in z-Richtung ergibt sich eine relativ steile Kante sowohl in die positive als auch in die negative Richtung. In der x-Richtung zeigt sich in der negativen Richtung eine flache Kante und in der positiven Richtung eine sehr steile Kante. Im zweiten Ätzschritt wird eine Maskierung für Spitzen so auf dem Substrat positioniert, dass die Spitzen in die positive x-Richtung

### 3 Experimenteller Teil

zeigen. Die einseitig maskierte Probe wird bei 90 °C in Phosphorsäure solange geätzt, bis sich die nicht maskierten Teile vollständig auflösen. Je nach Anwendung kann in einem dritten Ätzschritt bei geringerer Temperatur der verbleibende Steg solange ausgedünnt werden, bis er sich von der Gegenkante ablöst. Dabei sorgt der anisotrope Ätzmechanismus dafür, dass einzelne Kristallebenen zur Spitze zulaufen. Als Beispiel zeigt Abbildung 3.5 die mikroskopische Aufnahme einer Langasitspitze.

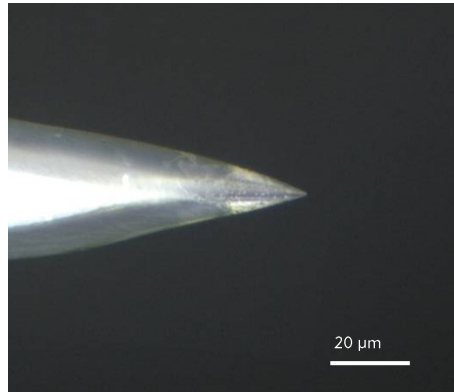


Abbildung 3.5: Mikroskopische Aufnahme einer nasschemisch hergestellten Langasitspitze.

#### 3.3.4 Membranen und Membranarrays

Die nasschemisch hergestellten resonanten Membranen werden nach den folgenden Merkmalen unterschieden:

1. Vertiefung (einseitig, beidseitig)
2. Kontur (planar, plankonvex, bikonvex)

Durch die Kombination jeweils zweier Merkmale ergeben sich dadurch 6 verschiedene Membrantypen, die einen unterschiedlichen Herstellungsaufwand erfordern. So können einseitig vertiefte, planare Membranen mit einem einzigen Schritt geätzt werden. Bei der Herstellung von beidseitig vertieften, bikonvexen Membranen werden bis zu 4 Ätzschritte

### 3.3 Herstellung von Strukturelementen

benötigt. Neben den Membrantypen ergeben sich mit der Membrandicke und dem Durchmesser zwei weitere Parameter.

Abbildung 3.6 zeigt das Tiefenprofil einer einseitig vertieften und einseitig gewölbten Membran mit einem Durchmesser von 4,5 mm und einer Dicke von 110  $\mu\text{m}$ . Die maximale Höhe der Wölbung beträgt 4  $\mu\text{m}$ . Dies entspricht einem Radius von 630 mm.

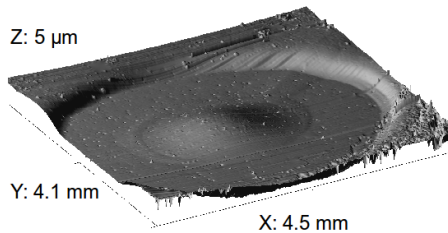


Abbildung 3.6: Tiefenprofil einer plankonvexen Membran (hergestellt von der AG Schmidt).

Als weiterer Schritt hin zu miniaturisierten Strukturen wird in Abbildung 3.7 das Tiefenprofil einer beidseitig vertieften und bikonvexen Membran mit einer Dicke von 80  $\mu\text{m}$  dargestellt. Der Durchmesser beträgt 3 mm. Hier wurde in einem ersten Schritt die Wölbung erzeugt. Anschließend wurde die Vertiefung von ca. 100  $\mu\text{m}$  geätzt, wobei die Wölbung durch den Ätzvorsprung auch nach dem Ätzen noch vorlag. Die resultierende Wölbungshöhe beträgt 4  $\mu\text{m}$ . Insgesamt sind die Membranen bis zu Dicken unterhalb von 30  $\mu\text{m}$  einstellbar.

Für die Untersuchungen zur elektromechanischen Stabilität verwendete Membranen verfügen über Durchmesser von 3,0, 4,5 und 6,0 mm. Dabei lassen sich je nach Größe und Form mehrere Membranen auf einem Substrat zu einem Membranarray anordnen. Somit standen neben einzelnen Membranen auch 2er, 3er und 4er Arrays zur Verfügung. Zur elektrischen Kontaktierung wurden die Membranen nach der nasschemischen Herstellung mit hochtemperaturstabilen Pt-Elektroden versehen. Die Beschichtung erfolgte mittels Laserablation mit Schattenmasken.

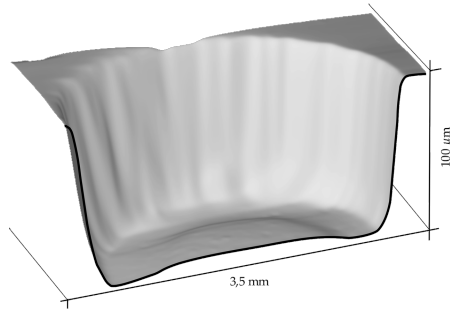


Abbildung 3.7: Tiefenprofil einer tief geätzten gewölbten Membran.

Es ist noch anzumerken, dass der schwingende Bereich einer Membran im Wesentlichen durch die Fläche der Elektroden begrenzt ist. Aufgrund der Elektroden ist die Resonanzfrequenz leicht reduziert, wodurch dieser Bereich sowohl vom Substrat als auch von den Bereichen ohne Elektrodenmaterial entkoppelt ist. Etwas genauer betrachtet kann der massensensitive Bereich von der Größe der Elektrodenflächen abweichen, da einerseits eine mechanische Kopplung den Bereich vergrößern, aber auch andererseits ein Engergy Trapping den Bereich verkleinern kann [97]. Insgesamt ist der Abstand zwischen den Elektroden und den Seitenwänden ausreichend groß, so dass der schwingende Bereich der Membran unabhängig von der Beschaffenheit und Form der seitlichen Wände ist. Somit haben die unterschiedlich steilen Wände, welche durch anisotropes Ätzen mit Phosphorsäure entstehen, keinen Einfluss auf das Resonanzverhalten der Membran.

#### 3.3.5 Biegebalken

Für die Realisierung von Langasit-Biegebalken wurden aus Substraten mit einem y-Schnitt Balken und Balkenarrays in mehrstufigen Ätzprozessen herausgearbeitet. Entscheidend für die Anregung ist dabei, dass die Balken parallel zur x-Achse sind (vgl. Abschnitt 2.4). Die Biegeschwingung resultiert dann aus einer Scherung, welche sich durch

### 3.4 Charakterisierung resonanter Strukturen bei hohen Temperaturen

die Geometrie des Balkens als Resonanzkörper aufschauelt.

Die hergestellten Biegebalken sind 2 bis 5 mm lang. Dabei variieren die Dicken zwischen 30 und 100  $\mu\text{m}$ . Abbildung 3.8 zeigt die Aufnahme eines LGS-Biegebalken, welcher aus dem Substrat herausgearbeitet wurde. Aufgrund der Anregung über Scherschwingungen reicht jeweils eine Elektrode auf der Ober- und der Unterseite der Balken aus. Diese bestehen wie bei den Membranen aus hochtemperaturstabilen Pt-Elektroden, welche mittels Laserablation und Schattenmasken aufgebracht werden.

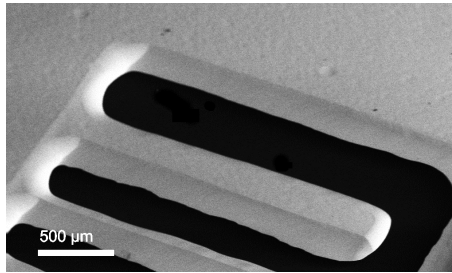


Abbildung 3.8: REM-Aufnahme von Langasit-Biegebalken.

### 3.4 Charakterisierung resonanter Strukturen bei hohen Temperaturen

Sowohl die Membranen als auch die Biegebalken wurden hinsichtlich ihres Resonanzverhaltens untersucht. Dazu wurden Impedanzspektren mit einem Netzwerkanalysator (HP E5100A, 10 kHz-180 MHz) im Bereich der entsprechenden Resonanzfrequenzen (Grund- und Obertöne) aufgenommen. Für Messungen unterhalb von 10 kHz wurde zudem ein Impedanzanalysator (Solartron 1260) eingesetzt.

Die Proben wurden auf einem Probenhalter aus Aluminiumoxid fixiert und mit Pt-Zuleitungen kontaktiert. Die temperaturabhängigen Messungen wurden in gasdichten Rohröfen durchgeführt. In diesen können alternativ zu Messungen an Luft auch Charakterisierungen im Vakuum stattfinden. Des Weiteren sind Messungen in unterschiedlichen Gasatmosphären und bei einstellbaren Sauerstoffpartialdrücken möglich, welche

### 3 Experimenteller Teil

über eine Mischanlage und eine Zirkonoxidsauerstoffpumpe über die Probe geleitet werden. Zur Messung der Temperatur und des Sauerstoffpartialdrucks in Abhängigkeit von der Zeit beinhaltet der Aufbau ein Pt-Thermoelement und einen potentiometrischen Sauerstoffsensor in unmittelbarer Nähe der Probe.

Somit ließ die beschriebene Messkonfiguration eine quasi parallele Aufnahme der Impedanzspektren  $Z(f, t)$ , der Temperatur  $T(t)$  und des Sauerstoffpartialdrucks  $p_{O_2}(t)$  in Abhängigkeit von der Zeit  $t$  zu. Genaue Messungen erforderten ein langsames Durchfahren von Temperaturbereichen und Sauerstoffpartialdrücken, um an den Sensoren und der Probe nahezu gleiche Umgebungsbedingungen zu gewährleisten. Um störende Beiträge zur Impedanz wie die Zuleitungen auszuschließen, wurden die Spektren mittels einer 3 Punktkalibrierung für die Auswertung korrigiert (vgl. [98]).

#### Auslenkung der Biegebalken

Als Ergänzung zu den Impedanzmessungen können die Auslenkungen eines piezoelektrischen Bauteiles auch direkt und berührungslos mit Hilfe eines Einpunkt-Vibrometers (OFV 505, Fa. Polytec) gemessen werden. Bei diesem Laser-Doppler-Interferometer wird ein kohärenter Laserstrahl (Helium-Neon) auf ein periodisch schwingendes Objekt fokussiert. Aufgrund der Bewegung bzw. des zugrunde liegenden Dopplereffektes weist das von diesem Punkt reflektierte Licht periodische Änderungen der Wellenlänge auf. Durch Überlagerung des ausgesendeten Strahles mit dem zurückgeworfenen in einem Interferometer kann so eine Schwebungsfrequenz als Maß für die Geschwindigkeitsänderungen  $\Delta v(t)$  ausgewertet werden. Diese können durch Integration in periodische Wegänderungen  $\Delta x(t)$  umgerechnet werden. Durch Anwendung einer Fouriertransformation kann die Resonanzfrequenz  $f = \omega/2\pi$  aus der Amplitudenverteilung  $x(f)$  bestimmt werden (näheres findet sich beispielsweise in [99]).

Abbildung 3.9 stellt den für die Hochtemperaturmessungen verwendeten Aufbau dar. In der heißen Zone des Rohrofens befindet sich der Biegebalken, welcher über Pt-Zuleitungen mit einem Impedanzspektrometer (Solartron 1260) verbunden ist. Des Weiteren befindet sich in unmittelbarer Nähe zur Probe ein Pt-Thermoelement, welches zur Temperaturmessung herausgeführt wird. Auf der rechten Seite des Rohrofens befindet



### 3.4 Charakterisierung resonanter Strukturen bei hohen Temperaturen

sich ein Vakuumschauglas, durch das der Laserstrahl des Vibrometers in die heiße Zone auf den Biegebalken fokussiert wird. Das eigentliche Aluminiumoxid-Arbeitsrohr des Rohrofens sowie die außen angeschlossenen Metallflansche ermöglichen zudem eine gas- und vakuumdichte Messumgebung für die Biegebalken.

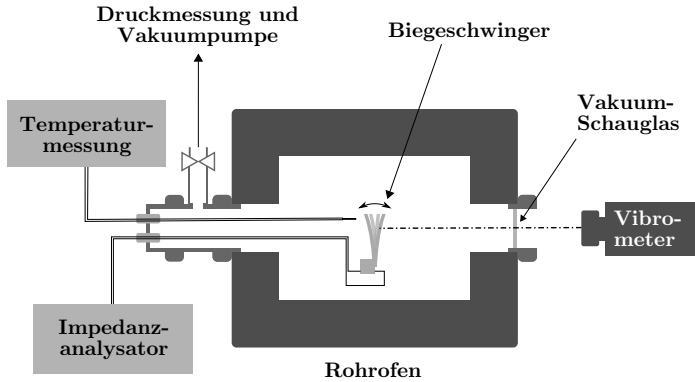


Abbildung 3.9: Messung der Auslenkung eines Biegebalkens mit Hilfe eines Vibrometers bei hohen Temperaturen.

Für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen der Auslenkung bei hohen Temperaturen mit dem Vibrometer stand die Temperaturabhängigkeit der Biegebalken im Vordergrund. Daher wurde der Strahl des Einpunktvibrometers während des Durchfahrens der Temperaturrampe ausschließlich auf die Spitze der Biegebalken gerichtet.

Wie in der schematischen Darstellung angedeutet, erfolgte die elektrische Anregung mit dem Impedanzspektrometer. Dadurch war die Anregung auf ein sinusförmiges Signal von 2,8 V beschränkt, welches langsam in einem kleinen Bereich um die Resonanzfrequenz herum durchgeführt wurde. Im Gegensatz zu einer Anregung mit einem Frequenzgenerator, welcher größere Spannungsamplituden und Modi wie eine Anregung durch Rauschen ermöglicht, konnte bei den Messungen neben den Auslenkungen zusätzlich das zugehörige Impedanzspektrum zeitgleich mit erfasst werden.

### 3.5 Hochtemperatur-Feldemission

Die elektrische Charakterisierung der LGS-Spitzen erfolgte in einem Rohrofen, mit einer angepassten Halterung zum Positionieren der Spitzen. Der Ofen konnte auf Absolutdrücke von  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  mbar evakuiert werden. Vor dem Einbau wurden die geätzten LGS-Spitzen (vgl. Abschnitt 3.3.3) mittels Laserablation mit einer hochtemperaturstabilen Dünnschicht aus Titan und Platin versehen.

Die Spitzen wurden in einer Klemmvorrichtung aus gesintertem Aluminiumoxid fixiert. Als Gegenelektrode wurde ein Streifen Pt-Folie in einem Abstand von wenigen 10  $\mu\text{m}$  angebracht. Der weitere elektrische Anschluss innerhalb des Rohrofens wurde mit Platindrähten realisiert, die jeweils einzeln durch gesinterte Aluminiumoxid-Röhrchen zur Isolierung in den kalten Bereich des Ofens und dann aus diesen herausgeführt wurden. Obwohl bei den Zuleitungen und der Halterung auf eine möglichst gute Isolierung geachtet wurde, weisen vor allem die Komponenten aus gesintertem polykristallinem Aluminiumoxid, welche bei der Herstellung mit Sinterhilfsmitteln versetzt wurden, bei höheren Temperaturen eine endliche Leitfähigkeit auf.

Die Spitze und die Gegenelektrode wurden über einen 1 M $\Omega$  Schutzwiderstand an ein Elektrometer (Keithley 6517A) angeschlossen, welches mit einer integrierten Quelle Spannungen von -1000 bis +1000 V anlegen kann. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.10 dargestellt.

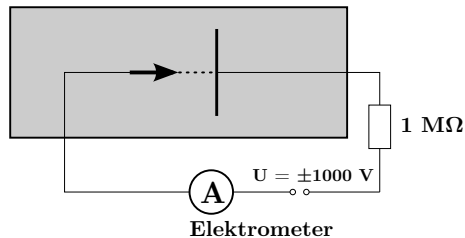


Abbildung 3.10: Schematischer Aufbau zur Charakterisierung von Langasit-Spitzen.

Das Elektrometer wurde über einen PC gesteuert, um die Messungen automatisiert durchzuführen und zur weiteren Verarbeitung zu spei-

chern. Dazu gab es zwei standardisierte Messmodi: U-I-Kennlinien und Strommessungen in Abhängigkeit von der Zeit. Durch die Abschirmung des Messaufbaus konnte das Rauschen auf Werte unterhalb von  $5 \times 10^{-14}$  A reduziert werden.

Aufgrund des hohen Auflösungsvermögens des Elektrometers und des geringen Rauschens erstreckte sich der maximal mögliche Messbereich für elektrische Ströme von  $10^{-13}$  A bis maximal 20 mA. Die Messungen wurden von Raumtemperatur bis 600 °C im Vakuum bei ca.  $5 \times 10^{-6}$  mbar durchgeführt. Der Absolutdruck stieg bei höheren Temperaturen auf ca.  $2 \times 10^{-5}$  mbar an.

### *3 Experimenteller Teil*

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Untersuchung der Transportprozesse

#### 4.1.1 Kationen als Dotierelemente

Die im Experimentaltail (siehe Abschnitt 3.1) beschriebenen Diffusionsversuche zur Dotierung von LGS aus einer Quellschicht führen zu stark unterschiedlichen Intensitätstiefenprofilen. Diese hängen dabei vom Dotierstoff bzw. der damit verbundenen Diffusionsgeschwindigkeit, der Quellschichtdicke, der Glühtemperatur und der Glühzeit ab. Nachfolgend werden die unterschiedlichen Profile kurz beschrieben und ausgewertet.

In Abbildung 4.1 ist das Tiefenprofil einer mit Praseodym dotierten Langasitprobe wiedergegeben. Es zeigt von links die Oberfläche der Probe bei einer Tiefe von 0 nm. Dargestellt sind neben dem eindiffundierten Praseodym die Elemente des Langasit Lanthan, Gallium, Silizium und Sauerstoff, welche zur Kontrolle gemessen wurden. Aufgrund unterschiedlicher Ionisierungswahrscheinlichkeiten entsprechen die hier dargestellten Intensitäten nicht den absoluten Elementkonzentrationen. Die Quellschicht war hier mit 20 nm vergleichsweise dünn. Die Glühung erfolgte bei 1180 °C für 6 Stunden. Der starke Anstieg der Elementkonzentrationen von nahezu Null auf einen Maximalwert nahe der Oberfläche ist auf die zusätzlich aufgebrachte elektrisch leitende Schicht und Oberflächeneffekte zurückzuführen. So kann sich nach dem Durchdringen der leitfähigen Kohlenstoffschicht ein kleines elektrisches Feld aufbauen, welches mit dem Primärionenstrahl wechselwirkt und die Sputterrate senkt. Bei SIMS-Messungen besteht zudem die Möglichkeit, dass ein noch nicht eingestelltes Verhältnis der Sputterraten unterschiedlicher Elemente vorliegt. Dadurch können sich auch die aufgenommenen Elementverhältnisse nahe der Oberfläche noch ein wenig ändern. Wie die Abbildung zeigt, stellt sich ein Gleichgewicht der Effekte nach wenigen Nanometern ein.

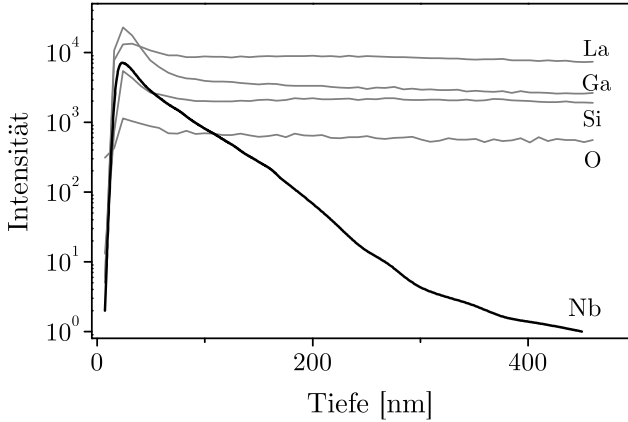


Abbildung 4.1: Elementtiefenprofil nach Diffusion aus einer dünnen Quellschicht (20 nm).

Beim Übergang zu dickeren Quellschichten werden bei den SIMS-Aufnahmen neben dem charakteristischen Tiefenprofil auch Reste der Quellschicht und ein Übergangsbereich sichtbar. So zeigt Abbildung 4.2 (oben) am Beispiel einer Langasitprobe mit einer 256 nm dicken Nioboxid-Quellschicht drei unterscheidbare Bereiche, die mit I, II und III gekennzeichnet sind. Dabei sind die Bereiche so festgelegt, dass die Signale in I und III annähernd konstant sind. Von der Oberfläche bis zu einer Tiefe von ca. 50 nm steigen die Messsignale stark an und nehmen dann bis zu einer Tiefe von ca. 350 nm einen konstanten Wert an (I). Der Anstieg und das Plateau zeigen den Bereich der elektrisch leitenden Oberfläche und die Reste der Quellschicht. Hier ist das Niobsignal am stärksten, gleichzeitig sind aber auch die Elemente des Langasit in diese hinein diffundiert. Es schließt sich ein Mischungsbereich an, in dem sich die Intensitäten stark ändern (II). Ab einer Tiefe von 750 nm sind die Intensitäten der konstituierenden Langasitelemente annähernd konstant und es zeigt sich ein charakteristisches Diffusionsprofil (III). Die der SIMS-Messung vorausgegangene Glühung erfolgte bei einer Temperatur von 1000 °C für 5 h. Abbildung 4.2 (unten) zeigt die gleiche Probe nach einer weiteren Glühung bei 1400 °C für 12 h. Man erkennt hier deutlich, dass der Mischungsbereich verschwunden und der Dotierungsbereich stark vergrößert ist.

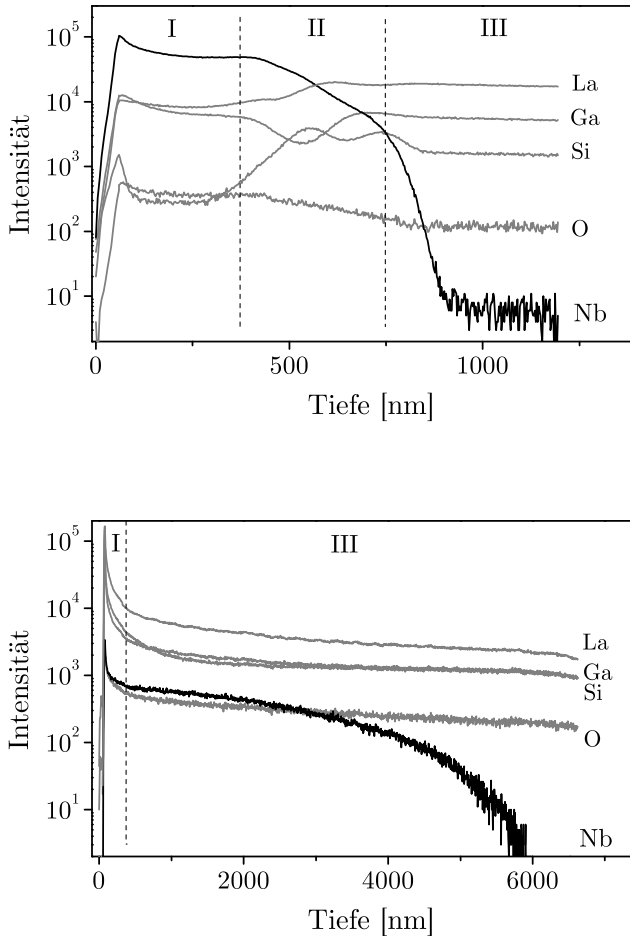


Abbildung 4.2: Elementtiefenprofil nach Diffusion aus einer 256 nm dicken Nioboxid-Quellschicht nach der 1. (oben) und nach der 2. Glühung (unten).

Aus den SIMS-Messungen bzw. den Intensitätstiefenprofilen lassen sich die Diffusionskoeffizienten bestimmen. Im Falle dünner Quellschichten können dazu die entsprechenden Lösungen des 2. Fickschen Gesetzes (vgl. Gleichung 2.5 bzw. 2.6) an die Messdaten angepasst werden. Aufgrund

des bei dickeren Quellschichten auftretenden Mischungsbereiches und der Reste der Quellschicht sind solche Systeme nicht mehr mit Hilfe einfacher analytischer Lösungen auszuwerten. Daher werden hier alle Diffusionsprofile mit einem von Schulz entwickelten Fitprogramm berechnet [75]. Das Programm nutzt die Intensitätsverteilungen vor und nach der Glühung, um den zeitlichen Verlauf durch numerische Anpassung eines Diffusionskoeffizienten zu bestimmen. Weiter ist es mit dem Programm möglich, für bis zu drei getrennte Bereiche unterschiedliche Diffusionskoeffizienten zu verwenden. Die Bereiche werden durch Definition von Übergängen, in denen die Diffusionskoeffizienten interpoliert werden, miteinander verbunden.

Für die in Abbildung 4.3 dargestellten Tiefenprofile einer mehrfach geglühten Pr-dotierten Probe sind die drei Bereiche wieder mit I, II und III gekennzeichnet und mit grauen Balken voneinander getrennt. Die Breite der Balken entspricht den interpolierten Übergangsbereichen. Für die Diffusion von Dotierelementen in Langasit entscheidend ist der Diffusionskoeffizient des Bereiches III. Der Verlauf des Tiefenprofils entspricht auch hier einer Glockenkurve und ähnelt dem Verlauf der Gleichung 2.6.

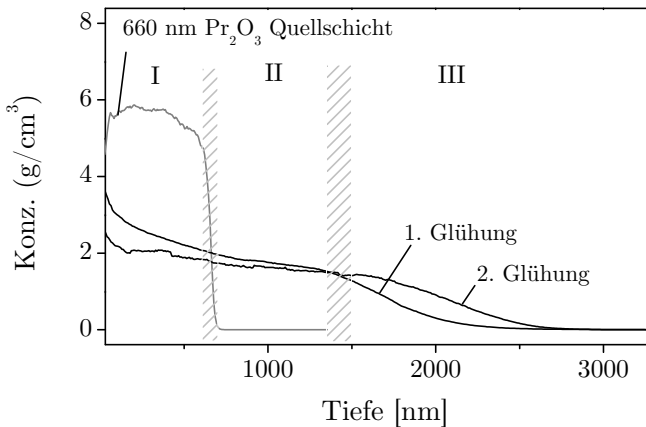


Abbildung 4.3: Vergleich der Dotierkonzentration von Pr in LGS im unbehandeltem Zustand, nach der 1. und nach der 2. Glühung.

Unter der Annahme, dass nichtflüchtige Komponenten vorliegen und



damit während des Eindiffundierens der Dotierstoff nicht verloren geht, können die mittels SIMS aufgenommenen Konzentrationstiefenprofile auf gleiche Flächen unter den Kurven normiert werden. Diese Annahme ist sinnvoll, da die Dampfdrücke der Oxide relativ klein sind. Beispielsweise erreicht SrO einen Dampfdruck von 1 Pa erst bei 1789 °C [9].

Die relevanten Diffusionskoeffizienten aus dem Bereich III werden aus allen Tiefenprofilen mit dem Fitprogramm bestimmt. Für die Dotierelemente erhält man so für die in Tabelle 3.1 angegebenen Temperaturbereiche einen Satz Diffusionskoeffizienten mit der zugehörigen Temperatur. Abbildung 4.4 zeigt die Koeffizienten in der Arrheniusdarstellung. Für Praseodym und Niob zeigt sich, dass die Messpunkte auf Geraden liegen. Beim Strontium wird von dem gleichen Verhalten ausgegangen. Hier erschwerten Oberflächenrauheiten die Tiefenskalierung der Konzentrationsprofile.

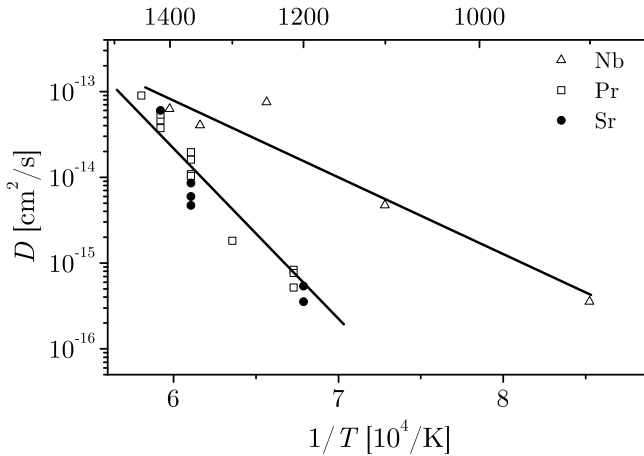


Abbildung 4.4: Arrheniusdarstellung der Diffusionskoeffizienten der drei Dotierelemente in Langasit.

Aufgrund des linearen Verhaltens in der Arrheniusdarstellung ist ein einziger Diffusionsmechanismus wahrscheinlich. Mit der Arrheniusgleichung 2.10 kann die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D(T)$  von

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

der absoluten Temperatur  $T$ , mit der Boltzmannkonstante  $k_B$ , einer Aktivierungsenergie  $E_a$  und einem Vorfaktor  $D_0$  beschrieben werden. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Werte in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die

*Tabelle 4.1: Aktivierungsenergie  $E_a$  und Vorfaktor  $D_0$  zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens der Dotierelemente in Langasit (in  $y$ -Richtung).*

Dotierelement	$D_0$ [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ]	$E_a$ [eV]	$T$ [ $^\circ\text{C}$ ]
Niob	$2,9 \cdot 10^{-8}$	1,8	900 - 1400
Praseodym	1,1	4,5	1200 - 1430
Strontium	$\sim 1,1$	$\sim 4,5$	1200 - 1400

für Praseodym und Strontium bestimmten Diffusionskoeffizienten in LGS zeigen vergleichbare Werte. Bei Temperaturen bis  $1400^\circ\text{C}$  liegen sie deutlich unterhalb von den Werten für Niob.

Aufgrund der geringeren Aktivierungsenergie nehmen die Diffusionskoeffizienten der drei Elemente bei  $1400^\circ\text{C}$  vergleichbare Werte an. Bei einer Extrapolation der Arrheniusgeraden wird der Schnittpunkt bei einer Temperatur von  $1525^\circ\text{C}$  erreicht. Alle drei Diffusionskoeffizienten zeigen mit  $D \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  selbst für Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von Langasit bei  $1470^\circ\text{C}$  relativ geringe Werte. Mit der charakteristischen Eindringtiefe  $x_e$ :

$$x_e = 2\sqrt{Dt} \quad (4.1)$$

wird die Tiefe bezeichnet, an der die Dotierkonzentration auf das  $1/e$ -fache der Maximalkonzentration abgefallen ist. Bei einer Glühtemperatur von  $1430^\circ\text{C}$  und einer gewünschten Eindringtiefe von  $4 \mu\text{m}$  wird für Praseodym oder Strontium eine Glühzeit von 9 Tagen benötigt. Das bedeutet, dass solche Dotiertiefen nicht durch chemische Diffusion aus einer Quellschicht in akzeptablen Glühzeiten erreicht werden können. Gleichzeitig wird gerade für die großen Kationen von Strontium und Praseodym aufgrund der großen Aktivierungsenergie der Diffusionskoeffizient bei niedrigeren Temperaturen sehr klein. So ändert sich beispielsweise bei  $900^\circ\text{C}$  die charakteristische Eindringtiefe von  $3,0$  auf  $3,1 \mu\text{m}$  in  $4000$  Jahren. Dadurch ist für angestrebte Einsatztemperaturen von Langasit zwischen  $600$  und  $900^\circ\text{C}$  eine gute Langzeitstabilität gewährleistet.

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben sind die Positionen, an denen die Dotierelemente eingebaut werden, aus der Literatur bekannt [71, 72]. So gehen Praseodym- und Strontiumkationen aufgrund ihrer relativ großen Ionenradien auf die Lanthan-Plätze, während Niobkationen Galliumplätze einnehmen. Der Einfluss der Dotieratome mit ihrer Ladung gegenüber dem Gitterplatz auf die elektrischen und chemischen Eigenschaften wird nachfolgend und in 4.2 betrachtet.

### 4.1.2 Beitrag von Sauerstoff zur Gesamtleitfähigkeit

Die Auswirkungen von Strontiumdotierungen auf das Diffusionsverhalten des Sauerstoffs in Langasit wurden mit den in Abschnitt 3.1 beschriebenen  $^{18}\text{O}$ -Austauschexperimenten untersucht. Abweichend zu den Annahmen in Abschnitt 2.1 liegt hier für Sauerstoff eine Abhängigkeit von der Dotierkonzentration  $[\text{Sr}]$  in Langasit vor. Daher stellen die angegebenen Lösungen zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten nur Näherungen für einen relativ kleinen Tiefenbereich dar.

Abbildung 4.5 zeigt das normierte Tiefenprofil einer Probe, welche bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$  für 10 Minuten geglüht wurde. Die Signale des Strontiums und der beiden Sauerstoffisotope sind normiert auf die Gesamtsauerstoffkonzentration dargestellt. Dabei entspricht für Sauerstoff die normierte Intensität  $I$  auch der normierten Konzentration:

$$[^{18}\text{O}]_{\text{norm}} = \frac{[^{18}\text{O}]}{[^{18}\text{O}] + [^{16}\text{O}]} = \frac{I(^{18}\text{O})}{I(^{18}\text{O}) + I(^{16}\text{O})} \quad (4.2)$$

Aufgrund der stark unterschiedlichen Ionisierungswahrscheinlichkeiten musste für eine gleichzeitige Aufnahme der 3 Signale auf zweifach geladenes Strontium zurückgegriffen werden. Auch hier ist nur die Änderung der Strontiumkonzentration entscheidend, so dass zur übersichtlichen Darstellung in einem Plot die  $\text{Sr}^{2+}$ -Intensität relativ zur gesamten Sauerstoffintensität angegeben wird. Die gewählten Parameter für die Temperatur und die Glühzeit gewährleisteten, dass der Abfall des  $^{18}\text{O}$ -Signals bis auf das natürliche Isotopenverhältnis (Anteil  $^{18}\text{O}$ : 0,2 %) deutlich innerhalb des Strontium dotierten Bereiches liegt. Zudem erkennt man noch nahe der Oberfläche einen kleinen Rest der Quellschicht, in dem die Signale konstant sind.

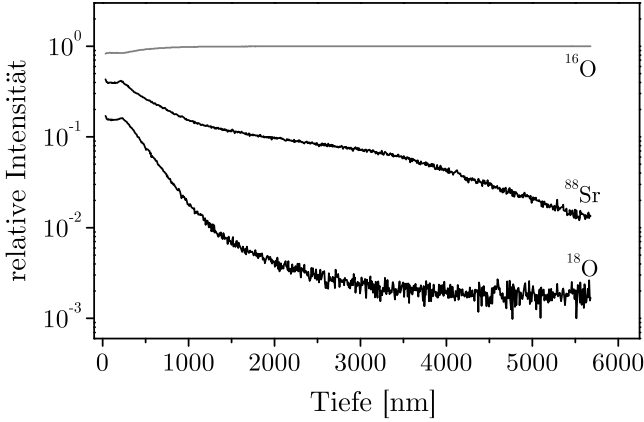


Abbildung 4.5: Normiertes Konzentrationstiefenprofil einer mit Strontium oberflächendotierten Langasitprobe nach einer  $^{18}\text{O}$ -Austauschglühung.

Mit Hilfe der Gleichung 2.9 werden aus den Tiefenprofilen durch Anpassung der Parameter die Diffusionskoeffizienten bestimmt. Diese sind in Abbildung 4.6 in der Arrheniusdarstellung zusammengefasst. Zum Vergleich sind die Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff in undotiertem und in 1% Sr-dotiertem Langasit zusätzlich dargestellt. Die Daten zeigen, dass der Diffusionskoeffizient von Sauerstoff in Sr-dotiertem Langasit um 2–3 Größenordnungen höher ist als in undotiertem. Mit Hilfe der Gleichung 2.10 ergibt sich für Temperaturen zwischen 600 und 800 °C eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von 2 eV und ein  $D_0$  von  $9,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Die konstante Aktivierungsenergie über den genannten Temperaturbereich deutet auch hier auf einen dominierenden Transportmechanismus hin. Dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Defektmodell für Langasit folgend werden durch die ionische Kompensation der Akzeptoren bei den genannten Temperaturen und einem Sauerstoffpartialdruck von 200 mbar Sauerstoffleerstellen gebildet. Für diese gilt Gleichung 2.16. Weiter müssen der Ionenfluss und der Fluss der Leerstellen gleich sein, so dass der folgende Zusammenhang zwischen den Diffusionskoeffizienten der Sauerstoff-

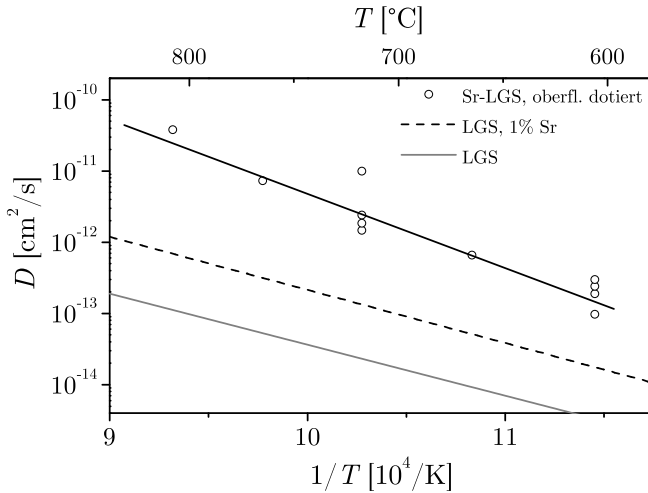


Abbildung 4.6: Arrheniusdarstellung der Sauerstoff-Diffusionskoeffizienten in Langasit (Daten für LGS und 1% Sr-LGS entnommen aus [75]).

leerstellen und der Sauerstoffionen gelten muss [100]:

$$D_V[V_O^{\bullet\bullet}] = D_O[O_O] \quad (4.3)$$

Die Gleichung verdeutlicht den erhöhten Diffusionskoeffizienten  $D_O$ . Eine Erhöhung der Sauerstoffleerstellenkonzentration bei unverändertem Diffusionskoeffizienten auf der linken Seite erfordert eine Erhöhung des Produktes auf der rechten Seite. Da die Sauerstoffkonzentration nur unwesentlich kleiner wird, muss entsprechend  $D_O$  größer werden. Der Sauerstoffpartialdruckbereich für die dominierende ionische Kompensation ist bei einer 1% Sr-Dotierung wesentlich größer als in den hier durchgeführten Messungen. Bei  $600^\circ\text{C}$  reicht er mindestens von  $10^{-24}$  und bei  $1000^\circ\text{C}$  von  $10^{-18}$  bis  $10^0$  bar [70]. Daher wird auch bei den hier vorliegenden höheren Dotierkonzentrationen von einer dominierenden ionischen Kompensation über einen weiten Temperatur- und Sauerstoffpartialdruckbereich ausgegangen. Analog zu den Untersuchungen in [47] ergibt sich somit der erhöhte Diffusionskoeffizient durch einen Transport über Sauerstoffleerstellen.

### 4.2 Leitfähigkeit

Der Einfluss von Dotierungen in Langasit auf die Gesamtleitfähigkeit wurde mittels Impedanzmessungen untersucht (s. Abschnitt 3.2). Es zeigen sich allerdings bei den verwendeten hohen Sauerstoffpartialdrücken nur bei Sr-Dotierungen signifikante Änderungen der Leitfähigkeit. Abbildung 4.7 stellt die gemessenen Impedanzspektren einer partiell Sr-dotierten Probe in der komplexen Ebene dar. Dabei gehören die Halbkreise im oberen Bild zum undotierten Bereich und im unteren Bild entsprechend zum dotierten Bereich. Für beide Bereiche gilt, dass die Halbkreise mit zunehmender Temperatur kleiner werden. Der direkte Vergleich der Spektren bei 480 °C veranschaulicht, dass die Halbkreise der dotierten Bereiche deutlich kleinere Durchmesser als die undotierten besitzen. Insgesamt erstreckt sich der Absolutwert der Impedanz  $|Z|$  bei kleinen Frequenzen von einigen 10 M $\Omega$  bis hin zu ca. 100 k $\Omega$ .

Mit Hilfe des in Abschnitt 2.3 beschriebenen R-CPE-Gliedes können aus den vorliegenden Messdaten die elektrischen Größen des Ersatzschaltbildes bestimmt werden. Der Frequenzbereich wird dafür bei allen Spektren auf den Halbkreis eingeschränkt, welcher die Volumeneigenschaften wiedergibt. Dadurch werden Leitungswiderstände, welche sich aufgrund ihrer typischerweise geringen Kapazitäten im hochfrequenten Bereich zeigen würden, oder weitere Einflüsse im niederfrequenten Bereich, die beispielsweise durch Grenzflächen verursacht werden können, ausgeschlossen. Die aus den Koeffizienten des CPE mit Hilfe von Gleichung 2.20 bestimmten Kapazitäten zeigen sowohl für den undotierten und als auch den dotierten Bereich Werte zwischen 2 und 8 pF und damit auch eine vergleichbare Permittivität. Die vorliegende Probengeometrie ist für die Bestimmung der Absolutwerte ungeeignet und für die Untersuchungen in dieser Arbeit nicht relevant. Nachfolgend wird daher aus den Spektren nur der ohmsche Widerstand  $R(T)$  in Abhängigkeit der Temperatur betrachtet.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeiten wird ein effektiver dotierter Bereich mit einer homogenen Dotierung angenommen, die der maximalen Konzentration an der Oberfläche  $n_{\max}$  entspricht. Die Tiefe  $d_{\text{dot}}$  folgt aus der

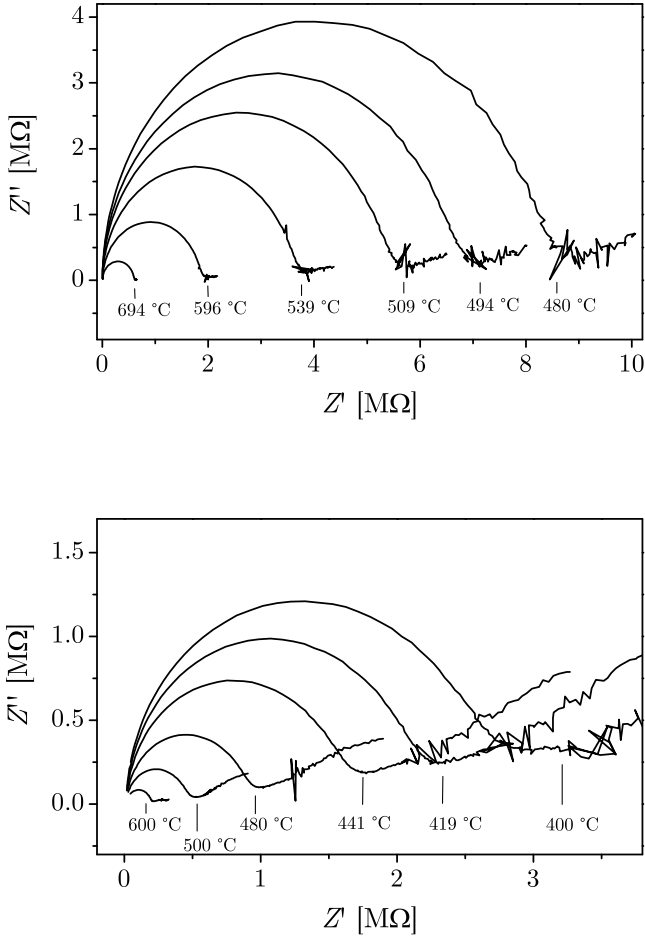


Abbildung 4.7: Impedanzspektren im undotierten (oben) und im dotierten Bereich (unten) einer Langasitprobe.

absoluten Zahl der eindiffundierten Teilchen  $N$  pro  $\text{cm}^2$ :

$$N = \int_0^\infty n_{\text{dot}}(x) dx = n_{\text{max}} \cdot d_{\text{dot}} \quad (4.4)$$

Abbildung 4.8 stellt das Konzentrationstiefenprofil einer Sr-dotierten

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

Probe und die geometrischen Verhältnisse dar. Der effektive dotierte Bereich hat hier ein  $n_{\max} = 0,62 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  und ein  $d_{\text{dot}} = 2,7 \text{ }\mu\text{m}$ . Mit Hilfe der Gleichung 3.1 wird daraus die Leitfähigkeit im dotierten Bereich bestimmt.

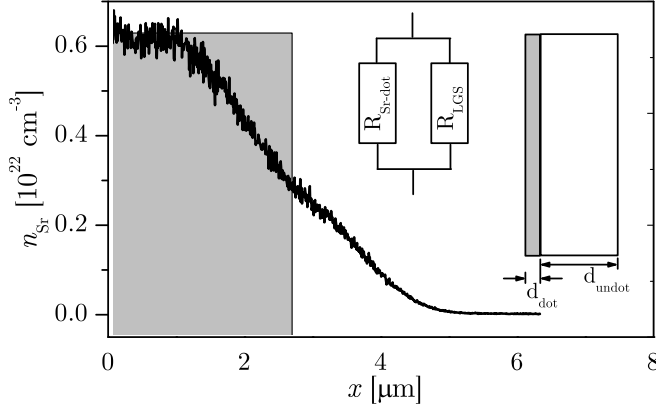


Abbildung 4.8: Konzentrationstiefenprofil einer Sr-dotierten Langasitoberfläche und die geometrischen Verhältnisse zur Bestimmung der Leitfähigkeit.

Abbildung 4.9 fasst als Ergebnis entsprechend Gleichung 2.15 das Produkt der Leitfähigkeit und der Temperatur  $\sigma T$  von Sr-dotiertem LGS im Vergleich zu undotiertem in der Arrheniusdarstellung zusammen. So steigt die Leitfähigkeit um ca. 4 Größenordnungen. Die Abbildung zeigt weiter, dass sowohl die Messpunkte des dotierten Bereiches als auch des Referenzbereiches auf je einer Geraden liegen. Nach Gleichung 2.15 können aus den Steigungen der Geraden die Aktivierungsenergien zu  $E_a = 0,87 \text{ eV}$  für die Leitfähigkeit im dotierten Bereich und  $E_a = 0,78 \text{ eV}$  im undotierten berechnet werden.

Allgemein tragen bei nominell undotierten Langasiteinkristallen sowohl elektronische als auch ionische Beiträge zur Leitfähigkeit bei, wobei die jeweiligen Anteile vom verwendeten Material und damit von leichten (ungewollten) Dotierungen abhängen (vgl. Abschnitt 2.2). Für den dieser Arbeit zu Grunde liegenden Langasit wird der ionische Anteil, welcher im Wesentlichen aus einem Ladungstransport durch  $\text{O}^{2-}$ -Ionen besteht,



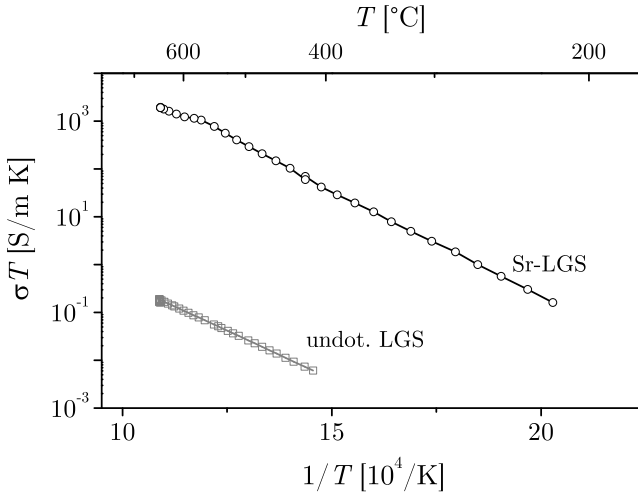


Abbildung 4.9: Vergleich der Leitfähigkeiten von dotiertem Langasit zu undotiertem Langasit in der Arrheniusdarstellung.

in [47] bei 600 °C mit mindestens 5 % und bei 800 °C bereits mit 15 % angegeben. Das in 2.2 dargestellte Defektmodell und die in [47, 67–70] genannten Untersuchungen zeigen für geringe Strontiumdotierungen eine Erhöhung der Leitfähigkeit durch eine erhöhte  $O^{2-}$ -Beweglichkeit. Die Beweglichkeit hängt über die Einsteinrelation  $D_O = \mu kT$  mit dem Diffusionskoeffizienten zusammen.

Für die oberflächennahen Strontiumdotierungen wird in Abschnitt 4.1.2 ein um 2–3 Größenordnungen erhöhter Diffusionskoeffizient beschrieben. Dies wird durch die ionische Kompensation der Akzeptordotierungen, also der Entstehung von Sauerstoffleerstellen, hervorgerufen und erklärt auch im Fall der starken oberflächennahen Strontiumdotierungen in Langasit die Leitfähigkeitserhöhungen. Aufgrund einer relativ hohen Messunsicherheit ist bei den hier durchgeführten Untersuchungen eine vollständige quantitative Übereinstimmung der Diffusionsmessungen und der Leitfähigkeitsmessungen nicht zu erwarten. Trotzdem bestätigen die Messungen die Vorhersage des Defektmodells einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit durch starke Strontiumdotierungen.

### 4.2.1 Sr-dotierte Bereiche als monolithische Elektroden

Die erhöhte Leitfähigkeit Sr-dotierter Bereiche in Langasit kann zur Realisierung monolithischer Elektroden verwendet werden. Hierzu wurde ein 270  $\mu\text{m}$  dicker Langasitresonator mit Strontium von der Oberseite und der Unterseite lokal dotiert. Die Bereiche entsprechen den bei konventionellen Resonatoren mit Platinelektroden vorgesehenen schlüssellochförmigen Flächen. Am Außenrand wurden für eine weiterführende elektrische Kontaktierung zu den Messinstrumenten kleine Platinkontakte aufgebracht (vgl. Abbildung 4.10). Als Referenz wurde ein Resonator ohne lokale Dotierung nur mit den äußeren Platinkontakten versehen.

Die beiden Resonatoren wurden in einem Rohrofen mit einem Netzwerkanalysator, wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, charakterisiert. Die relativen Änderungen der Resonanzfrequenz des dotierten und des Referenzresonators sind in Abbildung 4.11 dargestellt. Während das Signal des Referenzresonators erwartungsgemäß schwach und durch ein hohes Rauschen nur sehr schwer zu verfolgen ist, zeigt die Abbildung für den dotierten Resonator Frequenzen, die bis hin zu 770 °C gemessen werden können.

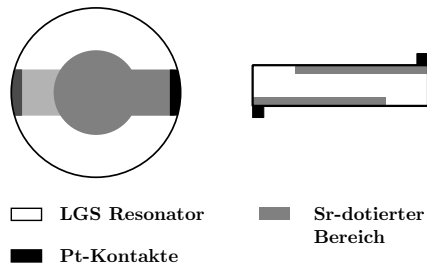


Abbildung 4.10: LGS-Resonator mit Sr-dotierten Bereichen zur Überprüfung von monolithischen Elektroden.

Die Messung zeigt somit die Einsatzmöglichkeit von Sr-dotierten Bereichen in Langasit als monolithische Elektroden für den Hochtemperaturbereich. Dabei ist zu betonen, dass solche Elektroden aufgrund der niedrigen Diffusionskoeffizienten von Strontium in Langasit unterhalb von 1000 °C eine sehr hohe Langzeitstabilität besitzen. Das Beispiel der charakteristi-

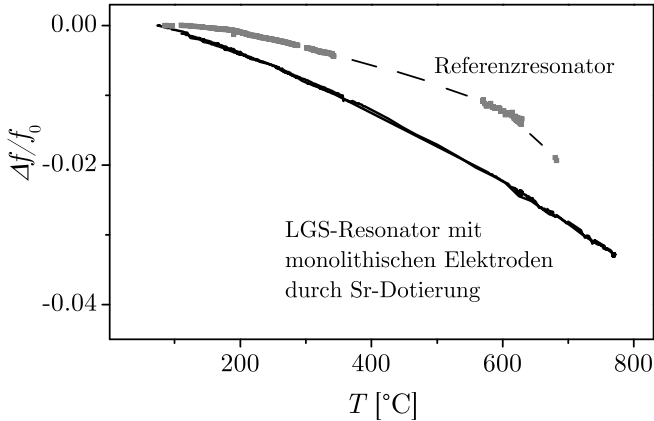


Abbildung 4.11: Vergleich der Resonanzfrequenzen eines Resonators mit Sr-dotierten Bereichen als monolithische Elektroden mit einer Referenz ohne dotierte Bereiche in Abhängigkeit von der Temperatur.

schen Eindringtiefe in Abschnitt 4.1.1 zeigt, dass bei 900 °C ein Zerfließen von monolithischen Elektroden mit einer typischen Dotiertiefe von 3  $\mu\text{m}$  und deutlich größeren lateralen Strukturen auf 0,1  $\mu\text{m}$  in 4000 Jahren begrenzt ist. Zudem sind mechanische Spannungen aufgrund der ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten stark reduziert, was sich gerade bei starken oder schnellen Temperaturänderungen als Vorteil erweist.

#### 4.2.2 Ätzverhalten von lokal dotiertem Langasit und resultierende Anwendungen

Für den in Abschnitt 3.3 vorgestellten nasschemischen Ätzprozess werden Strukturen durch die Verwendung von Fotolackmaskierungen herausgearbeitet. Als Ergänzung werden hier Untersuchungen über Strukturierungsmethoden mit dotierten Bereichen in Langasit vorgestellt, bei denen keine Fotolackmaskierungen benötigt werden. Dies kann gerade bei mehrstufigen Herstellungsprozessen von Vorteil sein. Beispielsweise erfordert ein zwischengeschalteter Sinterschritt für extra aufgebrauchte Materialien hohe Temperaturen, welche auf Fotolack basierende Maskierungen nicht standhalten. Grundsätzlich sind Maskierungen mit Fotolack durch

Aufschleudern (Spin Coating) auf bestehenden, tiefgeätzten Strukturen nur schwer realisierbar. Zudem besteht bei dotierten Bereichen im Gegensatz zu Fotolackmaskierungen nicht die Gefahr des Ablösens aufgrund einer schlechten Haftung.

### Präferentielles Ätzen

Mit Praseodym dotierter Langasit zeigt gegenüber undotiertem Langasit in Phosphorsäure eine bis zu 40-fach erhöhte Ätzgeschwindigkeit [101]. Da lokale Pr-Dotierungen in LGS durch die Abscheidung von Quellschichten mittels PLD und Schattenmasken und einem anschließenden Temperaturschritt erfolgen, können so ohne eine Fotolackmaskierung während des Ätzprozesses Strukturen in Langasit erzeugt werden. Pr-Dotierungen in Langasit sind auf den oberflächennahen Bereich von 4-5  $\mu\text{m}$  begrenzt (vgl. Abschnitt 4.1.1). Daher können auch die Strukturen, die sich mittels der erhöhten Ätzgeschwindigkeit realisieren lassen, nicht tiefer sein. Diese Ätztiefe genügt jedoch, um beispielsweise Membranen mit einem Ätzvorsprung von einigen Mikrometern herzustellen. Gemäß Gleichung 2.27 erhöht sich die Resonanzfrequenz eines konventionellen 5 MHz-Resonators bei einem beidseitig durchgeführten Ätzen von 5  $\mu\text{m}$  um ca. 200 kHz. Dadurch ist eine Entkopplung der Membran vom Substrat bereits erreicht und die Anordnung mehrerer schwingender Membranen somit möglich.

Als Anwendungsbeispiel wird nachfolgend ein Verfahren zur Herstellung bikonvexer Membranen beschrieben. Auf einem Langasitsubstrat werden auf der Ober- und Unterseite ringförmige Bereiche mit Praseodym dotiert. Da die lokal dotierte Probe keine weitere Maskierung braucht, wird sie unmittelbar in konzentrierter Phosphorsäure geätzt. Abbildung 4.12 stellt den Herstellungsprozess schematisch in einer Querschnittsansicht dar. Im vierten Schritt wird das elektrische Feld zwischen den beiden Elektroden zur resonanten Anregung angedeutet. Hier wird deutlich, dass der schwingende Teil vom Substrat entkoppelt ist. Weiter ist ein Vertiefen dieses Profils, wie in Abschnitt 3.3.4 beschrieben, möglich.

Abbildung 4.13 zeigt das Resonanzverhalten einer durch präferentielles Ätzen hergestellten Membran. Hier sind die relativen Änderungen der Resonanzfrequenzen der 1. und 3. Mode in Abhängigkeit von der Tem-

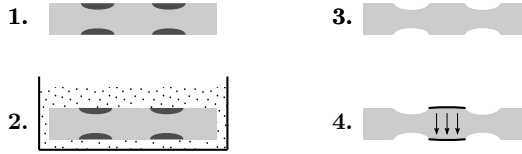


Abbildung 4.12: Ätzen einer bikonvexen Membran unter Nutzung erhöhter Ätzgeschwindigkeiten in dotiertem LGS

peratur dargestellt. Die Resonanzfrequenzen konnten bis  $670^\circ\text{C}$  gut verfolgt werden. Durch das zusätzliche Messen der 3. Mode ist es möglich, eine Temperaturkompensation durchzuführen (vgl. [49]), was in Hinblick auf massensensitive Anwendungen relevant wird. Die Messung belegt die Funktionalität der Membran bis zur oben genannten Anwendungstemperatur.

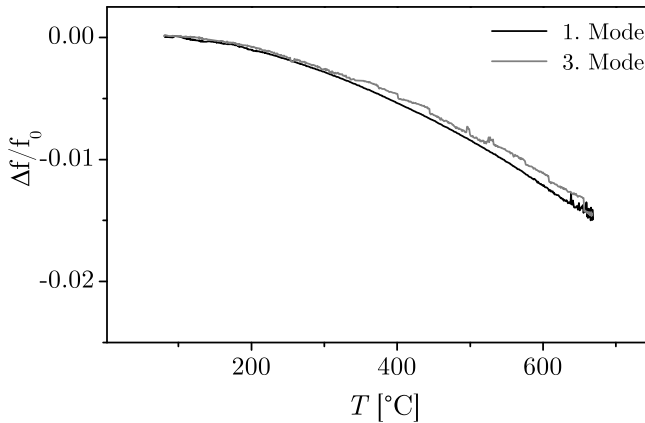


Abbildung 4.13: Änderung der Resonanzfrequenzen der 1. und 3. Mode einer durch präferentielles Ätzen hergestellten bikonvexen Membran in Abhängigkeit von der Temperatur.

## Strukturierungen durch Niobpassivierung

Eine weitere Möglichkeit, Langasit zu strukturieren, ergibt sich durch die lokale Abscheidung einer Nioboxidquellschicht und einer anschließen-

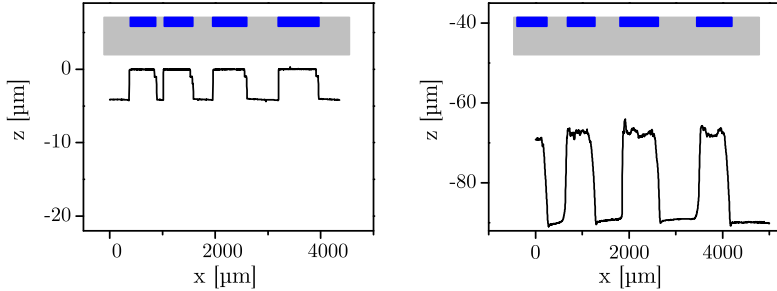


Abbildung 4.14: Oberflächenprofil einer durch Niobdotierungen passivierten Probe nach Ätzzeiten von 10 min und nach 165 min.

den Einwärtsdiffusion mit Hilfe einer Glühung. Im Gegensatz zu Pr-dotiertem Langasit zeigen so Nb-dotierte Bereiche eine Resistenz gegenüber Ätzmedien. Den Ausgangspunkt für die Untersuchungen stellen LGS-Proben mit dotierten Oberflächenbereichen dar (hier: Streifen mit Breiten zwischen 0,5 und 1 mm). Diese können aus einer 500 nm dicken Nioboxid-Quellschicht durch eine Glühung bei 1200 °C für 60 h hergestellt werden. Das Tiefenprofil einer so hergestellten Probe entspricht in etwa dem in Abbildung 4.2 (unten) gezeigten Intensitätstiefenprofil.

Der Einfluss von Nb-dotierten Bereichen in Langasit gegenüber Phosphorsäure ist in Abbildung 4.14 dargestellt. Das linke Oberflächenprofil zeigt die dotierte Probe nach einem Ätzschritt von 10 min in 80 °C heißer Phosphorsäure. Die undotierten Bereiche zeigen einen Ätzvorsprung von 4,2 µm. Dabei weisen sowohl die geätzten als auch die ungeätzten Bereiche nur geringe Rauheiten auf. Das rechte Profil zeigt die Probe nach einer Ätzzeit von 165 min. Hier beträgt der Abstand zwischen dem unteren und dem oberen Niveau 23 µm.

Die Ätzgeschwindigkeit von Langasit in konzentrierter Phosphorsäure beträgt bei 80 °C ca. 33 µm/h (siehe Anhang A.1). Somit zeigt die Ätzstufe im linken Bild eine stabile Maskierung in den dotierten Bereichen, da sich bei einer Ätzzeit von 10 min eine Äztiefe von 5,4 µm ergibt.

Die Passivierung durch die Nb-Dotierung ergibt sich aus der Beständigkeit von Nioboxid gegenüber sauren Ätzlösungen. So ist für die Maskierung und die Strukturierung eine gut haftende Nioboxidschicht entscheidend.

Diese liegt bei den Proben entweder als Rest der Quellschicht bereits zum Beginn des Ätzprozesses vor oder kann sich aufgrund der hohen Niobkonzentration und der hohen Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche schnell bilden, weil die anderen Elemente des Langasit in Lösung gehen. Die gute Haftung wird durch die Dotierung und den kontinuierlichen Übergang der Schutzschicht zum Langasiteinkristall erreicht. Darüber hinaus könnte aufgrund der relativen Häufigkeit von Sauerstoff und des auf den Galliumplätzen sitzenden Niobs die Passivierungsschicht durch Herauslösen der anderen konstituierenden Kationen des LGS und Neubildung von Nioboxid wieder erneuert werden.

Das rechte Bild in 4.14 zeigt die Grenzen dieser Passivierungsmethode auf. Bei der gewählten Dicke der Quellschicht können Ätztiefen bis über 20  $\mu\text{m}$  erreicht werden, welche nach dem Auflösen der Passivierung als Ätzstufe weiter in das Material gearbeitet wird. Die absolute Ätztiefe bei der vorgestellten Probe beträgt ca. 90  $\mu\text{m}$ .

Die zunehmende Rauheit gerade in maskierten Bereichen ist bei Strukturierungen von geringerer Bedeutung, da in der Mehrzahl der Anwendungen wie beispielsweise bei Membranen der nicht maskierte Bereich entscheidend für die Funktionalität ist. In Bezug auf Strukturierungen zeigen die Ergebnisse, dass durch Dotierungen Bereiche vor einem Ätzmedium geschützt werden können. Ein Ätzstopp oder ein Unterätzen zur Schaffung von Kavitäten kann mit dieser Methode jedoch nicht erreicht werden.

## 4.3 Hochtemperaturstabilität

### 4.3.1 Formstabilität miniaturisierter Langasitstrukturen

Die Verkleinerung von Langasitkomponenten wie beispielsweise der Übergang von konventionellen Resonatoren hin zu Membranen oder aber auch Strukturen wie Biegebalken oder Spitzen setzt neben der Funktionalität auch eine Stabilität bei höheren Temperaturen voraus. So dürfen auch Langasitkomponenten mit einem hohen und damit ungünstigen Aspektverhältnis keine Degradationserscheinungen zeigen. In [45] ist die Hochtemperaturstabilität von Langasit gezeigt und das Abdampfen von Galliumsuboxiden mittels Bestimmung des Diffusionskoeffizienten und des

Oberflächenaustauschkoeffizienten von Gallium in Langasit abgeschätzt. Es wird gezeigt, dass bei 750 °C der Galliumverlust aus einer Langasitoberfläche  $7 \times 10^{13}$  Atome/cm<sup>2</sup> pro Stunde beträgt.

Um die noch offene Frage der Formstabilität von miniaturisierten Strukturen zu überprüfen, wurden Teststrukturen in Langasitsubstrate geätzt. Das Testdesign bestand dabei aus Kanälen, runden und rechteckigen Vertiefungen und stehenden Strukturen wie Zylindern, Spitzen sowie Pyramidenstümpfen mit lateralen Abmessungen zwischen 50 und 500 µm. Die Ätztiefe betrug 100 µm. Für den Test wurden zwei Glühungen bei 1000 und 1350 °C für je 24 h durchgeführt. Jeweils nach der Glühung wurden die Strukturen mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht.

Abbildung 4.15 zeigt zwei Aufnahmen eines für die Untersuchung ausgewählten Pyramidenstumpfes vor den beiden Glühungen (links) und nach der zweiten Glühung bei 1350 °C (rechts). Die Strukturen weisen im Rahmen der Auflösung der Aufnahmen von 1024 mal 1024 Bildpunkten und einer unter anderem durch die Bildschärfe bedingten Messunsicherheit von 4 Bildpunkten ( $\cong 1,15$  µm) keine Unterschiede in den Abmessungen auf. Ein Abrunden der Kanten und Ecken kann nicht festgestellt werden. Selbst die mit einem Pfeil gekennzeichneten Kügelchen mit Durchmessern von ca. 3 bzw. 6 µm, welche als Ätzdefekte die mit Abstand kleinsten Strukturen in den Aufnahmen und hier das größte Verhältnis von der Oberfläche zum Volumen darstellen, zeigen keine messbaren Formänderungen nach den Temperaturbehandlungen. Für die angestrebten Einsatztemperaturen von 600–900 °C, welche weit unterhalb der Testtemperaturen liegen, kann man daher bei Strukturen mit den oben angegebenen Dimensionen von einer guten Formstabilität ausgehen.

#### 4.3.2 Elektromechanische Eigenschaften miniaturisierter Resonanzstrukturen

Zur Bewertung der elektromechanischen Eigenschaften von Langasitkomponenten werden zwei im Verhalten sehr unterschiedliche funktionale Komponenten untersucht. Zunächst wird das Schwingungsverhalten von Membranen in Abhängigkeit von der Temperatur analysiert. Hier stehen die in Bezug auf Sensoreigenschaften wichtigen Fragenstellun-



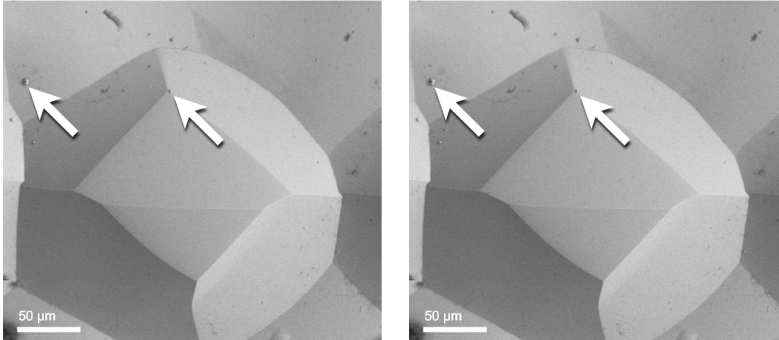


Abbildung 4.15: Vergleich eines LGS-Kegelstumpfes vor und nach einer Temperaturbehandlung bei 1000 und 1350 °C für je 24 h zur Überprüfung der Hochtemperaturstabilität von miniaturisierten Strukturen.

gen wie die Massensensitivität und der Vergleich mit konventionellen 5 MHz-Resonatoren im Vordergrund. Danach werden die mechanischen Auslenkungen von Biegebalken bei hohen Temperaturen vorgestellt.

## Membranen

Bevor die elektromechanischen Eigenschaften der in 3.3.4 hergestellten Membranen untersucht werden, werden zunächst die Unterschiede zwischen planaren und konvexen Konturen betrachtet. Dazu werden eine planare und eine plankonvexe Membran mit identischen Abmessungen, d. h. einem Durchmesser von 4,5 mm und einer nominellen Dicke von 100 µm verglichen, welche sich also nur durch die Kontur unterscheiden. Abbildung 4.16 zeigt die Impedanzspektren im Bereich der Resonanzfrequenz (vgl. die Abschnitte 2.4 und 3.4 zur Beschreibung und Messung von Resonanzspektren). Dabei ist zu beachten, dass der gewählte Frequenzbereich von 400 kHz gleich groß ist. In beiden Spektren sind neben der Hauptresonanz zusätzlich Nebenresonanzen zu erkennen. Diese liegen bei der planaren Membran dichter an der Hauptresonanz und treten vermehrt auf. Des Weiteren ist die Hauptresonanz bei der plankonvexen Membran wesentlich ausgeprägter, was an den Absolutwerten von  $|Z|$  zu erkennen ist. Die hier exemplarisch beschriebenen Aussagen zum Einfluss der Kontur auf die resonanten Eigenschaften stellen typische Situationen

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

dar und werden im Folgenden statistisch belegt.

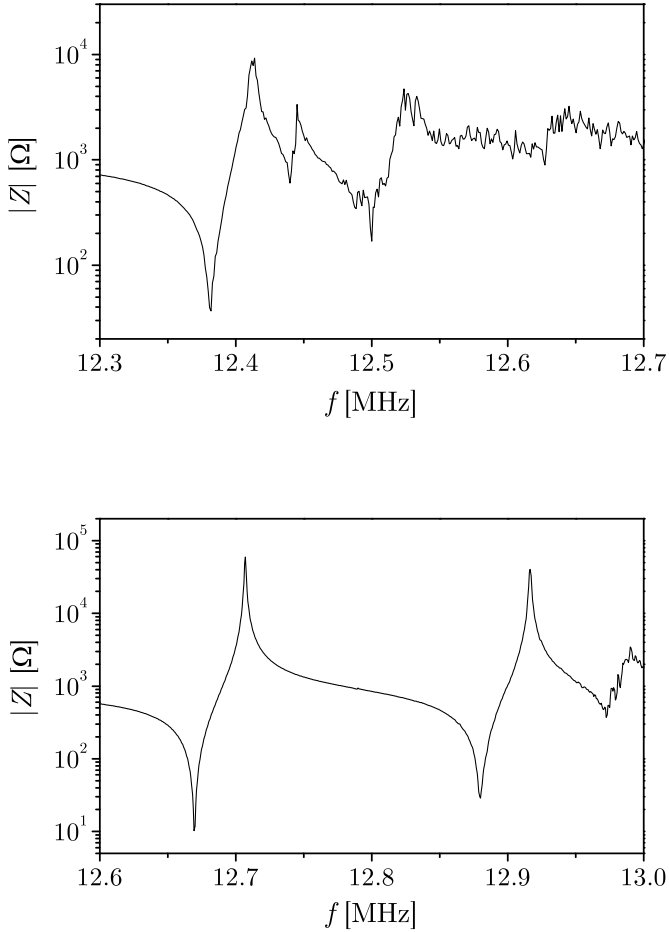


Abbildung 4.16: Vergleich der Haupt und Nebenmoden einer planaren (oben) und einer konvexen (unten) Membran bei RT (Ausschnitt jeweils 400 kHz).

Die sog. Pseudoresonanzen treten aufgrund von unharmonischen Schwingungen in Form anderer Moden auf und sind von Quarz-Scherschwingern bekannt. Die Aussagen können auf resonante Langasit-

membranen übertragen werden. Allgemein werden unharmonische Resonanzen in [102] beschrieben. In [103] wird für Quarzresonatoren gezeigt, dass durch konvexe Oberflächen die unharmonischen Schwingungen zu höheren Frequenzen verschoben werden. Aus der verbesserten Trennung und der damit verbundenen Entkopplung der Moden wird ein Energietransfer auf diese Moden erschwert, so dass die Verluste kleiner werden. Dies resultiert in einem höheren  $Q$ -Faktor [104]. Als weitere Erklärung wird unter anderem angeführt, dass die gewünschte Schwingungsmoden durch die Wölbung auf die zentrale Region des Resonators eingegrenzt wird [105]. So eine Fokussierung des schwingenden Bereiches wird auch als *Energy-Trapping* bezeichnet.

Darüber hinaus haben beispielsweise die Elektroden und ein daraus resultierender Beitrag zum *Energy-Trapping*, aber auch reale Abweichungen vom idealen Resonator wie nicht planparallele Oberflächen, Ätzdefekte oder Rauheiten bzw. Welligkeiten einen Einfluss auf die Intensität und die Frequenz der unharmonischen Resonanzen. Daher ist eine Beschreibung dieser Phänomene komplex und kann an dieser Stelle nur qualitativ durch die beiden Spektren bestätigt werden. Ergänzend zu der analytischen Betrachtung zeigen auch Simulationen des Resonanzverhaltens von Langasitmembranen qualitativ, dass durch eine konvexe Kontur die Trennung der Resonanzen sowie eine Verstärkung des *Energy-Trapplings* erreicht werden können [93].

Mit Hilfe eines Fitprogramms können die Parameter  $L_m$ ,  $C_m$ ,  $R_m$  und  $R_b$  aus dem erweiterten BvD-Ersatzschaltbild angepasst und mit Gleichung 2.34 die  $Q$ -Faktoren der beiden Hauptresonanzen bei 12,4 und bei 12,7 MHz aus den Spektren bestimmt werden. So ergibt sich bei RT für die planare Membran ein Wert von 4540 und für die gewölbte Membran ein Wert von 25163<sup>1</sup>. Die  $Qf$ -Werte betragen entsprechend  $5,6 \times 10^{10}$  bzw.  $3,2 \times 10^{11}$  Hz. Im Vergleich zu den bei konventionellen Langasitresonatoren erreichten Höchstwerten in [31] liegen diese Werte um mindestens eine Größenordnung niedriger<sup>2</sup>. Hier zeigen sich herstellungsbedingte Beschränkungen, die zu den oben aufgezählten Abweichungen vom

<sup>1</sup>Der Einfluss der Volumenleitfähigkeit ist bei RT sehr gering, so dass hier keine Unterscheidung zwischen  $Q$  und  $Q_{\text{eff}}$  erfolgt.

<sup>2</sup>Bei diesem Vergleich ist anzumerken, dass in dem zitierten Artikel nur die Moden 5, 7 und 9 angegeben werden. Wie weiter unten gezeigt wird, weisen auch Langasitmembranen bei höheren Moden größere  $Qf$ -Werte auf.

idealen Resonator und damit zu einer Reduzierung des  $Q$ -Faktors führen können. Beispielsweise wurde ein Kompromiss beim optimalen Verhältnis von Elektrodendicke zum Elektrodendurchmesser gemacht, um einen Betrieb bei hohen Temperaturen zu gewährleisten (vgl. Designregeln für einen Resonator [106]).

Unter der Berücksichtigung, dass auch einzelne planare Membranen über hohe  $Q$ -Faktoren bzw.  $Qf$ -Produkte verfügen, kann nur für den speziellen Fall der beiden vorgestellten LGS-Membranen eine Erhöhung der Güte gezeigt werden. Für die Verallgemeinerung der Aussage eines erhöhten  $Q$ -Faktors durch eine konvexe Kontur bei Langasitmembranen können die Mittelwerte aus den  $Q$ -Faktoren von Membranen mit annähernd identischen Abmessungen und Resonanzfrequenzen (hier: 12,5 MHz) verglichen werden. In Abbildung 4.17 werden die mit Hilfe des Lorentzfits bestimmten  $Q$ -Faktoren als Mittelwerte dargestellt. Die Statistik zeigt, dass die  $Q$ -Faktoren von Membranen mit einer konvexen Kontur deutlich über denen von planaren Membranen liegen. Bei ebenfalls untersuchten Membranen mit einer gestuften Kontur, welche  $Q$ -Werte zwischen den planaren und den konvexen zeigen sollten, weichen die Ergebnisse von den Literaturangaben ab [107, 108].

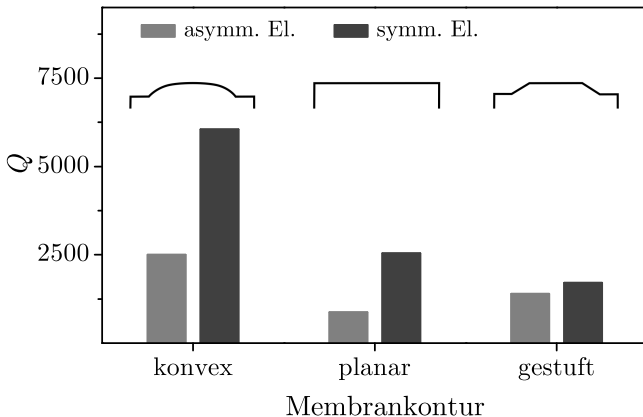


Abbildung 4.17: Vergleich von 12,5 MHz-Membranen: Abhängigkeit des durchschnittlichen  $Q$ -Faktors von der Membrankontur und den Verhältnissen der Elektrodendurchmesser.

Da Elektroden auch einen Einfluss auf das *Energy Trapping* haben [109], wurden für die Auswertung nicht nur symmetrische Elektroden, sondern auch asymmetrische Elektroden mit einem Verhältnis der Durchmesser von 1 : 2 untersucht. So ist der Statistik zu entnehmen, dass Membranen mit asymmetrischen Elektroden bei Dicken von 100  $\mu\text{m}$  schon deutlich kleinere  $Q$ -Faktoren zeigen. Für Frequenzbestimmungen bedeuten höhere  $Q$ -Faktoren auch höhere Signal-Rausch-Verhältnisse und damit eine kleinere Messunsicherheit bei der Resonanzfrequenz  $f$  bzw. der Frequenzänderung  $\Delta f$ . Nach Gleichung 2.28 folgt für Mikrowaagen oder darauf basierende Sensoren eine kleinere Unsicherheit bei der Bestimmung der Masseänderung  $\Delta m$ . In Hinblick auf spezielle Messmodi bei Sensoranwendungen können die reduzierten Güten aufgrund asymmetrischer Elektroden noch akzeptiert werden (s. Abschnitt 4.32).

Insgesamt zeigen die Untersuchungen, dass gewölbte Membranen höhere Güten aufweisen. Allerdings können weitere Faktoren wie Elektroden, Abweichungen von der Planparallelität und Welligkeiten einen reduzierenden Einfluss auf die Güte von Membranen haben.

Der Vollständigkeit halber stellt Abbildung 4.18 die Impedanzspektren einer gewölbten Membran bei RT vom Grundton (Mode 1) bis zum 11. Oberton (Mode 11) als Betrag und Phase der Impedanz dar. Die Dicke ergibt sich aus dem Grundton zu 111  $\mu\text{m}$ . Die Resonanzfrequenzen  $f^{[n]}$ , die  $Q$ -Faktoren, die  $Qf$ -Werte und die relative Differenz zwischen  $|Z_{\max}|$  und  $|Z_{\min}|$  sind in der Tabelle 4.2 aufgelistet. Die höheren Moden zeigen, dass bei optimalen Herstellungsbedingungen auch miniaturisierte Langasitmembranen  $Qf$ -Werte im Bereich konventioneller scheibenförmiger Langasitresonatoren erreichen können.

Tabelle 4.2: Vergleich der Moden einer konvexen Langasitmembran (vgl. Abbildung 4.18).

n	$f^{[n]}$ [MHz]	$Q$	$Qf$ [ $10^{12}$ Hz]	$\frac{ Z_{\max}  -  Z_{\min} }{ Z_{\min} }$
1	12,4	21204	0,3	18888,00
3	37,2	67723	2,5	46,10
5	62,0	51527	3,2	3,86
7	86,9	31037	2,7	0,50
9	111,7	24043	2,7	0,18

Durch den Vergleich der einzelnen Resonanzspektren wird jedoch auch der abnehmende  $Q$ -Faktor der Resonanzen hin zu höheren Moden deutlich. So zeigen die Abstände zwischen dem Impedanzminimum und dem Maximum große Unterschiede. Während es beim Grundton noch  $183\text{ k}\Omega$  sind, beträgt er beim 9. Oberton nur noch  $23\text{ }\Omega$ . Die geringe Dynamik von  $|Z|$  bei den höheren Moden verdeutlicht sich noch bei der Betrachtung der relativen Änderungen. Die Messunsicherheit wird bei einer Frequenzbestimmung unter Annahme eines konstanten Rauschens und der sinkenden Dynamik hin zu höheren Moden größer. Unter Berücksichtigung einer steigenden Leitfähigkeit des Langasit und zunehmenden Dämpfungsanteilen bei höheren Temperaturen hat es sich für massensensitive Anwendungen bewährt, nur den 1. und den 3. Mode zu verwenden.

**HT-Eigenschaften von Langasitmembranen** In Abbildung 4.19 sind die Admittanzen einer bikonvexen, beidseitig ausgedünnten Membran bei RT,  $500^\circ\text{C}$  und  $680^\circ\text{C}$  dargestellt. Für die Membran beträgt die Serienresonanzfrequenz bei RT  $16,332\text{ MHz}$ . Daraus ergibt sich rechnerisch aus Gleichung 2.27 eine Dicke von  $84\text{ }\mu\text{m}$ . Bei höheren Temperaturen verschiebt sich das Resonanzspektrum zu kleineren Frequenzen, was sich auf eine Verringerung der Schallgeschwindigkeit im Langasit zurückführen lässt (s. Gleichung 2.25). Die Änderung der Schallgeschwindigkeit wird im Wesentlichen durch  $\overline{c_{66}}(T)$  bestimmt (s. Abbildung B.3 im Anhang). Weiter ist zu erkennen, dass die Peaks bei höheren Temperaturen kleiner und breiter werden.

Bei den hier beschriebenen und allen nachfolgenden temperaturabhängigen Resonanzmessungen werden die Serienresonanzfrequenz und der  $Q$ -Faktor mit Gleichung 2.33 durch Anpassen der Lorentzfunktion aus dem Quotienten der Resonanzfrequenz und der Halbwertsbreite der Admittanz  $Y'(f)$  berechnet. Die  $Q$ -Faktoren der gezeigten Membran verringern sich aufgrund von zunehmenden Dämpfungsbeiträgen von  $10542$  bei RT auf  $765$  bei  $680^\circ\text{C}$ . Weiter ist der Abbildung 4.19 zu entnehmen, dass die maximale Admittanz mit zunehmender Temperatur kleiner wird. Gleichzeitig steigt  $Y_0$  ein wenig an. So ergeben die Asymptoten von  $Y'$  aus den Lorentzfits bei RT einen Wert von  $6,7 \times 10^{-6}\text{ S}$ , bei  $500^\circ\text{C}$   $17,9 \times 10^{-6}\text{ S}$  und bei  $680^\circ\text{C}$   $55,5 \times 10^{-6}\text{ S}$ . Sowohl die Abnahme der maximalen Admittanz als auch der Anstieg von  $Y_0$  mit steigender Temperatur spiegelt

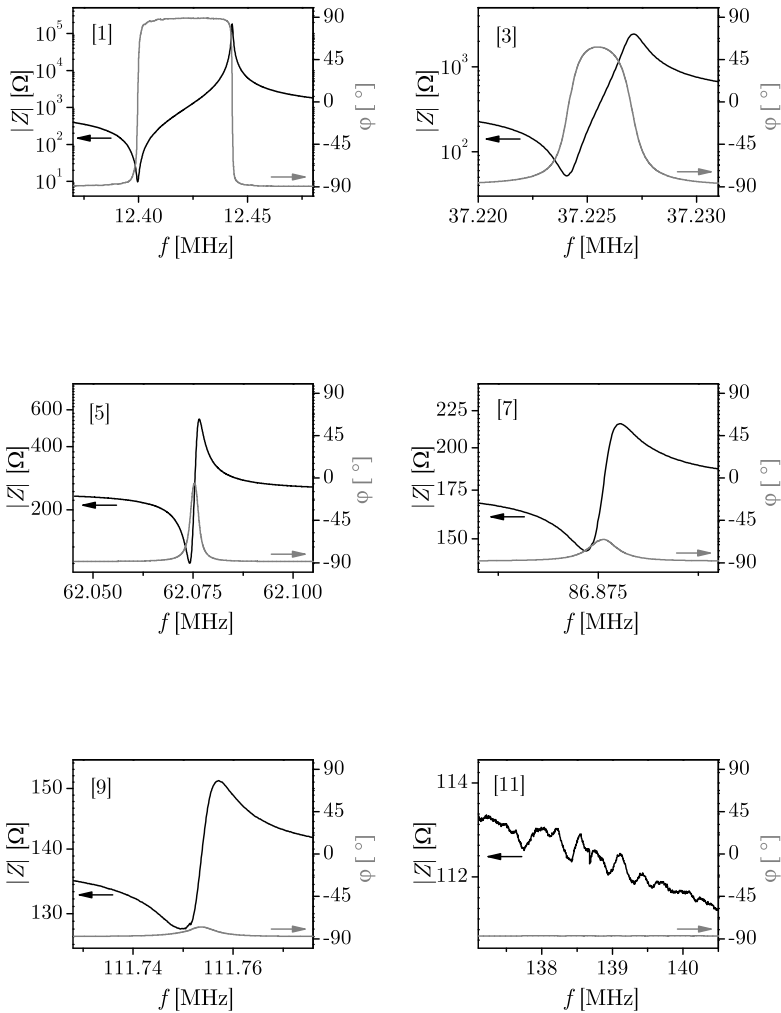


Abbildung 4.18: Vergleich der Resonanzen von der Grundswingung bis zur 11. Mode bei Raumtemperatur.

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

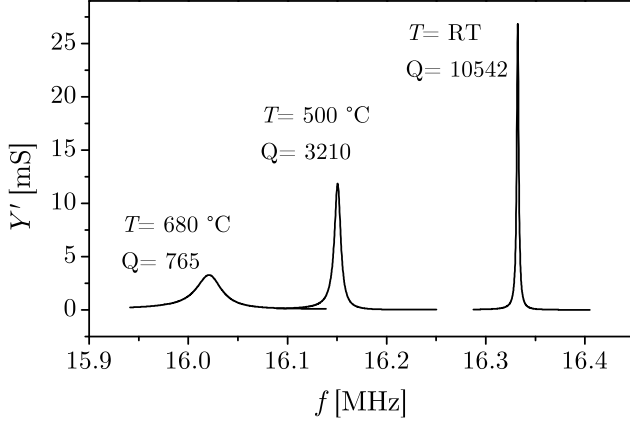


Abbildung 4.19: Vergleich der Admittanzpeaks einer bikonvexen 16 MHz-Membran bei unterschiedlichen Temperaturen.

den zunehmenden Einfluss der Volumenleitfähigkeit in Langasit wider.

Bei Membranen mit hohen  $Q$ -Faktoren und Temperaturen bis  $700\text{ °C}$  ist der Einfluss der Volumenleitfähigkeit noch klein. Für die hier dargestellten Admittanzpeaks der 16 MHz-Membran beträgt nach Gleichung 2.34  $Q_{\text{eff}}$  bei RT 99,97 % des Wertes von  $Q$  und bei  $680\text{ °C}$  noch 98,27 %. Aufgrund der annähernden Gleichheit der beiden Werte wird im Folgenden weiter mit  $Q$  gearbeitet, wenn nicht anders darauf hingewiesen wird.

Der vollständige Verlauf der Serienresonanzfrequenz in Abhängigkeit der Temperatur bis  $680\text{ °C}$  für die bereits oben genannte 16 MHz-Membran wird in Abbildung 4.20 dargestellt. Der parabelförmige Verlauf zeigt, dass die Änderung mit der Frequenz zunimmt. So beträgt die Frequenzänderung bei  $300\text{ °C}$  ca.  $-430\text{ Hz/K}$  und bei  $600\text{ °C}$  ca.  $-735\text{ Hz/K}$ . Allgemein kann das Temperaturverhalten der Resonanzfrequenz  $f(T)$  mit nachfolgender Gleichung beschrieben werden [31]:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{f(T) - f_0}{f_0} = b \times (T - T_0)^2. \quad (4.5)$$

$T_0$  und  $f_0 = f(T_0)$  bestimmen dabei das Maximum der nach unten geöffneten Parabel. Für die oben dargestellte 16 MHz-Membran ergibt



der Kurvenfit  $T_0 = 109 \text{ K}$  und  $b = -2,94 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ . In der Literatur werden in [47] wird für einen konventionellen 5 MHz-Resonator aus identischem LGS  $b = -4,82 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$  und  $T_0 = 288 \text{ K}$  angegeben. In [31] werden für 2 MHz-Resonatoren von Temperaturkoeffizienten mit  $T_0 = 298 \text{ K}$  und  $b = -5,89 \times 10^{-8} \text{ K}^{-2}$  berichtet. Während der Koeffizient  $b$  eine generelle Übereinstimmung mit Literaturwerten zeigt, weicht der Umkehrpunkt  $T_0$  ab. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Kurvenanpassung auf einen Temperaturbereich von 60 bis 680 °C durchgeführt ist, der den charakteristischen Umkehrpunkt nicht enthält. Da es im HT-Bereich Abweichungen vom quadratischen Verhalten gibt, wird hier offensichtlich, dass die angegebenen Koeffizienten nur im genannten Temperaturbereich die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Temperatur gut beschreiben. In [49] wird vorgeschlagen zur Beschreibung von  $f(T)$  bei höheren Temperaturen zu Polynomen höherer Ordnung über zu gehen, wodurch eine bessere Anpassung ermöglicht wird.

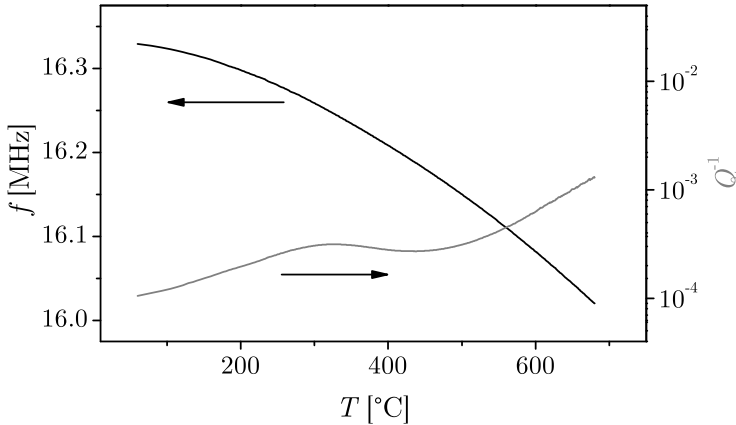


Abbildung 4.20: Temperaturabhängigkeit der Serienresonanzfrequenz und des inversen  $Q$ -Faktors einer gewölbten Membran.

Zusätzlich zum Frequenzverhalten wird in Abbildung 4.20 der inverse  $Q$ -Faktor  $Q^{-1}$  in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dieser repräsentiert die Summe der Verluste, die zur Dämpfung der Membran beitragen. Der Graph zeigt, dass die Verluste zunächst stetig steigen. Dabei entspricht der Wert bei 65 °C einem  $Q$ -Faktor von 10538. Bei 330 °C

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

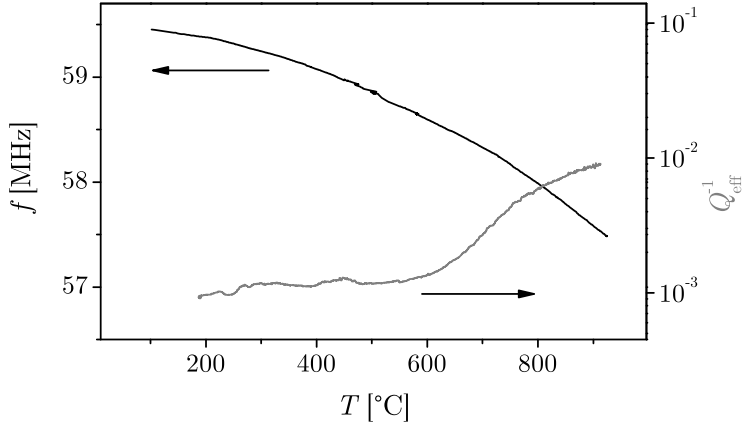


Abbildung 4.21: Resonanzfrequenz und inverser  $Q$ -Faktor einer 60 MHz-Membran in Abhängigkeit von der Temperatur.

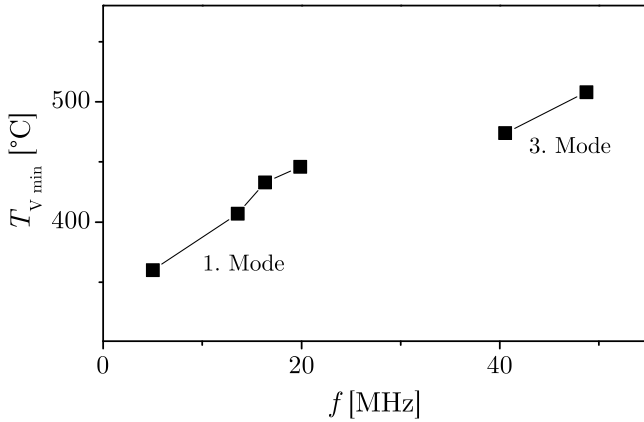


Abbildung 4.22: Darstellung von  $T_{V \min}(f)$ , welche die Verschiebung des lokalen Minimums von  $Q^{-1}$  hin zu höheren Temperaturen mit zunehmender Resonanzfrequenz beschreibt.

durchläuft die Messkurve ein lokales Maximum und erreicht bei 433  $^{\circ}\text{C}$  ein lokales Minimum. Danach steigen die Verluste wieder streng monoton bis zu ihrem Maximalwert bei 680  $^{\circ}\text{C}$  an.

Die Temperatur, bei der die Verluste ein lokales Minimum annehmen, wird nachfolgend mit  $T_{V \min}$  bezeichnet. In Abbildung 4.22 wird gezeigt, dass allgemein  $T_{V \min}$  mit zunehmender Resonanzfrequenz der Membran steigt. Oder anders ausgedrückt: Das Minimum der lokalen Verluste verschiebt sich mit zunehmender Frequenz zu größeren Temperaturen. Dabei ist allein die Resonanzfrequenz und nicht die Mode entscheidend. Für Hochtemperaturanwendungen ist es sinnvoll, die Resonanzfrequenzen von Membranen so zu wählen, dass sie im Bereich von  $T_{V \min}$  betrieben werden. Mit dieser Bedingung wird bei höheren Temperaturen ein Optimum für den  $Q$ -Faktor erreicht.

Die Verluste von Langasitresonatoren wurden bis zu Temperaturen von  $1000^\circ\text{C}$  untersucht [47, 110]. Die Ergebnisse können auch auf die hier vorgestellten Membranen angewendet werden: Es werden 3 Temperaturbereiche unterschieden [47]. Bis ca.  $350^\circ\text{C}$  werden die Verluste auf die Viskosität zurückgeführt. Dabei wird zusätzlich berichtet, dass mikroskopische Effekte wie die Relaxation von Punktdefekten im Material mit einer Aktivierungsenergie von  $0,34\text{ eV}$  und ein charakteristischer Hintergrund mit einem Arrheniusverhalten vorliegen und einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit haben. Zwischen  $350$  und  $650^\circ\text{C}$  dominiert eine sich stark erhöhende Viskosität die Dämpfung. Anhand der Gleichheit der Aktivierungsenergien der Viskosität und des Ladungstransports wird gezeigt, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen beiden Größen gibt. Oberhalb von  $650^\circ\text{C}$  addieren sich die weiter zunehmenden Verluste durch die Viskosität und die Volumenleitfähigkeit des Langasits, welche nicht mehr einzeln beschrieben werden können.

Abbildung 4.21 zeigt zum Vergleich die Serienresonanzfrequenz und die Verluste einer planaren  $60\text{ MHz}$ -Membran in Abhängigkeit der Temperatur bis über  $900^\circ\text{C}$ . Die Resonanzfrequenz bei RT entspricht einer Membrandicke von  $23\text{ }\mu\text{m}$ . Auch hier zeigt  $f(T)$  einen parabelförmigen Verlauf. Aufgrund des höheren Temperaturbereichs und des zunehmenden Einflusses der Leitfähigkeit ist in der Abbildung der inverse effektive  $Q$ -Faktor  $Q_{\text{eff}}^{-1}$  zur Darstellung der Verluste angegeben.  $Q_{\text{eff}}$  beträgt bei Raumtemperatur etwa  $795$  und sinkt bei  $920^\circ\text{C}$  auf  $165$ .  $Q_{\text{eff}}^{-1}$  zeigt im Vergleich zu Abbildung 4.20 keine erkennbaren Extrema zwischen  $300$  und  $700^\circ\text{C}$ , sondern eher ein Plateau. Ab  $700^\circ\text{C}$  nehmen die Verluste deutlich zu. Es ist anzunehmen, dass aufgrund der allgemein geringeren Membrangüte die

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Extrema nicht sichtbar werden.

Ursächlich für die vergleichsweise kleine Güte bei dieser dünnen Membran sind einerseits die Nichteinhaltung der weiter oben in diesem Abschnitt erwähnten Designregeln und andererseits eventuelle Abweichungen von der Planparallelität aufgrund des starken Ausdünnens. Beispielsweise beträgt eine Abweichung der Planparallelität von  $2\text{ }\mu\text{m}$  im Bereich von Elektroden mit einem Durchmesser von  $2\text{ mm}$  bei einer  $100\text{ }\mu\text{m}$  dicken Membran relativ ausgedrückt  $2\text{ }\%$ . Für eine  $23\text{ }\mu\text{m}$  Membran bedeutet die gleiche Abweichung schon  $8,7\text{ }\%$ . Die Wegunterschiede führen nach Gleichung 2.25 zu entsprechend unterschiedlichen Werten für die Resonanzfrequenz. Folglich entsteht ein Bereich in der Mitte der Elektroden, in dem der Resonator mit der Resonanzfrequenz schwingt. Um diesen herum können aber Bereiche mit einer leicht unterschiedlichen Frequenz anschwingen und so zu einer Peakverbreiterung der Admittanz sowie einem geringeren  $Q$ -Faktor führen.

Hier zeigen konvexe Membranen gegenüber planaren einen Vorteil, da die Reflexion auch bei Abweichungen von der Planparallelität immer senkrecht zu einer Tangentialebene erfolgt. Dadurch ergeben sich für die stehende Welle über einen größeren Elektrodenbereich gleiche Abstände. Somit sind konvexe Konturen bei tiefgeätzten Membranen vorzuziehen. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass auch Membranen mit hohen Resonanzfrequenzen von  $60\text{ MHz}$  in dem vorgesehenen Anwendungstemperaturbereich von  $600$  und ca.  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch stabil betrieben werden können und noch akzeptable  $Q$ -Faktoren aufweisen. Zu betonen ist dabei, dass die mit Gleichung 2.28 definierte Massensensitivität  $C_f$  mit  $4,52\text{ cm}^2\text{Hz/ng}$  deutlich über der eines konventionellen  $5\text{ MHz}$ -Resonators von  $0,032\text{ cm}^2\text{Hz/ng}$  liegt.

### Biegebalken

Im Gegensatz zu den vorgestellten Membranen, wo die Auslenkungen nur in der Ebene der Elektrodenflächen liegen, können Biegebalken zu transversalen und torsionalen Auslenkungen angeregt werden. Es finden also Volumen bzw. Form verändernde Bewegungen statt. Dies führt einerseits zu einer größeren Wechselwirkung mit dem umgebenden Medium wie der Atmosphäre oder einer Flüssigkeit. Andererseits können solche

Auslenkungen nicht nur elektrisch, sondern auch optisch leichter untersucht werden.

Abbildung 4.23 zeigt zwei ausgeprägte Resonanzspektren bei 143 kHz eines Biegebalkens, welche bei Raumtemperatur bei normalen Luftdruck und im Vakuum aufgenommen wurden. Der Vergleich der beiden Spektren verdeutlicht den Einfluss der Atmosphäre auf die Qualität der Schwingung: Der  $Q$ -Faktor erhöht sich von 2463 auf 6716. Im Vergleich zu den Membranen hat die Atmosphäre einen wesentlich höheren Beitrag zur Dämpfung der Biegebalken, da direkt Kompressionswellen (Schallwellen) erzeugt werden. Ein weiterer Dämpfungsbeitrag ergibt sich bei Biegebalken durch die Einspannung. Dazu addieren sich Beiträge aus der Viskosität, wie sie auch bei Membranen auftreten (vgl. [111]).

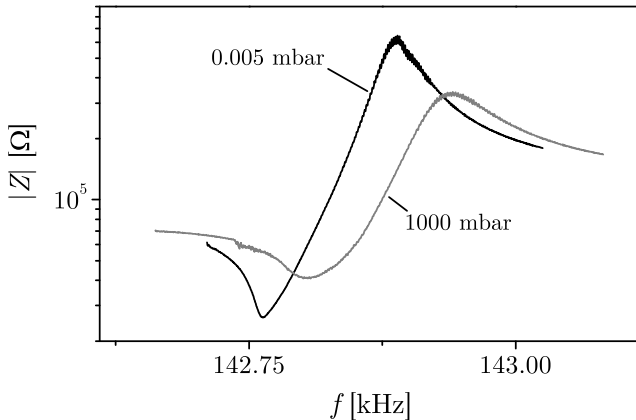


Abbildung 4.23: Vergleich zweier Resonanzspektren eines 4 mm langen und 200 µm dicken Biegebalkens in einer höheren Mode bei unterschiedlichen Umgebungsdrücken.

Für den dargestellten Biegebalken ergibt sich nach Gleichung 2.29 eine Grundschiwingung von 11,6 kHz, welche jedoch nicht durch Impedanzmessungen sichtbar ist. Die Anregung von Biegebalken als Dickenschwinger erweist sich hier als nachteilig, da die Elektrodengeometrie keine unmittelbaren Verbiegungen im Balken erzeugt. Diese entstehen erst durch die Resonanz. Eine Verschiebung von Dipolen und das Entstehen von Ladungen an der Oberfläche, wie bei Scherschwingern, kann

dadurch in der gewählten Geometrie nicht auftreten. Das in Abbildung 4.23 gezeigte Resonanzspektrum kann nicht einer reinen Transversalschwingung zugeordnet werden. Entsprechend der Gleichung 2.24 trägt auch die  $xz$ -Scherkomponente zur Anregung bei, so dass die Kombination aus einer Transversal- und einer Torsionsschwingung entsteht. Die Identifizierung dieser Schwingungsmoden erfolgte an einem Biegebalken mit ähnlichen Abmessungen durch die Arbeitsgruppe Schmidt [112]. Eine genauere Untersuchung und Beschreibung der höheren Moden steht nicht im Fokus dieser Arbeit.

Mit Hilfe des Einpunktvi brometers können Biegeschwingungen durch das direkte Messen von Auslenkungen simultan zu Impedanzmessungen charakterisiert werden. Hierzu wird ein Biegebalken mit einer Länge von 3,1 mm und einer Dicke von 180  $\mu\text{m}$ , wie in Abschnitt 3.4 beschrieben, betrachtet. Die niedrigste und zugleich am stärksten ausgeprägte Resonanz dieses Biegebalkens liegt bei 17,5 kHz. Dieser Wert stimmt gemäß Gleichung 2.29 gut mit der transversalen Grundschwingung überein.

Abbildung 4.24 stellt die Abhängigkeit der Resonanzfrequenz von der Temperatur bis 750 °C dar und zeigt, dass der Biegebalken bis in den HT-Bereich zu resonanten Auslenkungen angeregt werden kann. Dabei gehört der Messwert bei 750 °C zu einer Messung im Vakuum. Analog zum Temperaturverhalten der Membranen ergibt sich auch bei Biegebalken eine parabelförmige Abhängigkeit der Resonanzfrequenz. Zusätzlich werden in der Abbildung auf der rechten Skala die maximalen Auslenkungen  $\Delta x$  an der Spitze des Biegebalkens in Abhängigkeit der Temperatur gegenüber gestellt. Diese sinken nur von 1,8 auf 0,6 nm.

Da nur die höheren Moden des Biegebalken auch elektrisch charakterisiert werden können, ist der Temperaturverlauf der Resonanzfrequenz bei 158 kHz im unteren Teil der Abbildung 4.25 dargestellt. Im oberen Teil werden die mittels Vibrometer und Impedanzspektrometer ermittelten Auslenkungen  $\Delta x$  und  $Q$ -Faktoren in Abhängigkeit der Temperatur gezeigt.

Auch die Oberschwingung zeigt mit zunehmenden Temperaturen eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Werten. Die Auslenkungen der Schwingungen liegen mit Ausnahme bei 400 °C unterhalb von 160 pm. Dem entsprechend weisen die  $Q$ -Faktoren Werte von unter 500 auf. Die

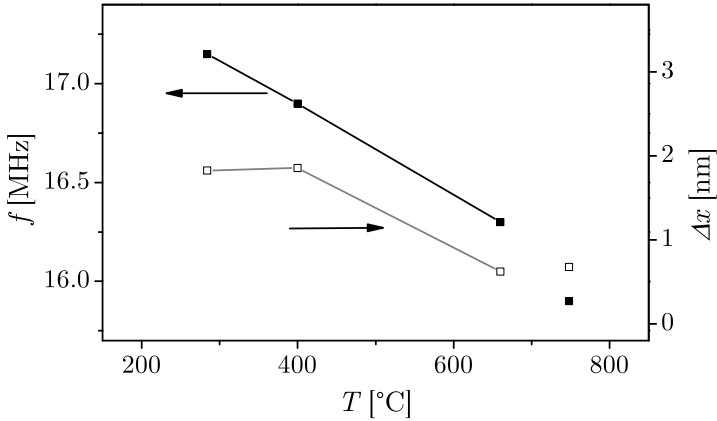


Abbildung 4.24: Frequenz und Auslenkung der Grundschiwingung eines Biegebalkens in Abhängigkeit von der Temperatur.

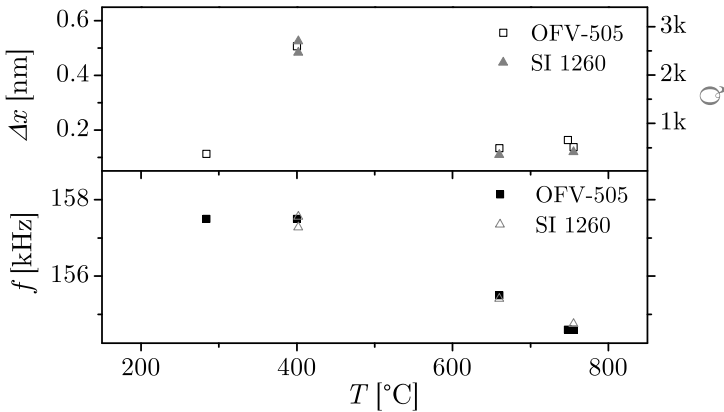


Abbildung 4.25: Vergleich der Resonanzfrequenz, des Q-Faktors und der Auslenkung eines in einer höheren Mode schwingenden Biegebalkens in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Messgrößen wurden gleichzeitig mit einem Impedanzspektrometer (SI 1260) und einem Vibrometer (OFV-505) bestimmt.

relativ kleine Auslenkung bei 280 °C ergibt sich vermutlich aufgrund dicht beieinander liegender Moden, welche miteinander koppeln.

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass schon geringe Anregungsspannungen genügen, um Biegebalken resonant zu betreiben. Beispielsweise erreicht der in Abbildung 4.24 dargestellte Balken mit einer Länge von 3,1 mm bei 2,8 V Auslenkungen bis zu 1,8 nm. Die LGS-Biegebalken haben bei Raumtemperatur an Luft  $Q$ -Faktoren von 1000 bis 3000. Es ist zu erwarten, dass sich mit für Biegebalken optimierten Kristallschnitten und angepassten Elektrodenlayouts sowohl höhere Auslenkungen als auch höhere  $Q$ -Faktoren erreichen lassen. Die hier vorgestellten Untersuchungen zeigen bereits, dass LGS-Biegebalken bis mindestens 750 °C betrieben werden können und ein großes Potenzial für Anwendungen besitzen.

### 4.4 Aktive elektronische Hochtemperaturelemente

Neben den vorgestellten resonanten Bauelementen verfolgt das in Abschnitt 1.2 beschriebene HT-Konzept auch die Herstellung und Bewertung von aktiven elektronischen Bauelementen, wie sie als Hochtemperatur-Feldemissionsdioden und -trioden die Grundlage einer Vakuum-Elektronik für den HT-Bereich bilden könnten.

Für die Machbarkeitsexperimente wurden Spitzen aus Langasit geätzt und in einem angepassten Messplatz hinsichtlich ihrer Feldemissionseigenschaften untersucht (siehe die Abschnitte 3.3.3 und 3.5). Abbildung 4.26 zeigt die Strom-Spannungs-Kennlinie einer LGS-Spitze, welche bei Raumtemperatur aufgenommen wurde. Der Messung war eine kurze Glühung bei 700 °C vorausgegangen, um den Einfluss von Adsorbaten zu reduzieren. Die Abbildung zeigt für negative Spannungen keinen messbaren Strom oberhalb des Rauschens von ca.  $5 \times 10^{-14}$  A. Ab einer Spannung von ca. +400 V an der Gegenelektrode steigt das Signal stark an und erreicht bei einer Spannung von 1000 V einen Strom von 67  $\mu$ A.

Damit zeigt sich deutlich ein charakteristisches Diodenverhalten. Ein eventueller ohmscher Anteil kann nicht vom Grundrauschen des Messsignals unterschieden werden. So ist es auch möglich, einen aus ionisiertem Restgas resultierenden Ionenstrom nach oben abzuschätzen. Dieser müsste aufgrund der voliegenden Geometrie beim Durchfahren der negativen Spannungen als einziger Beitrag zum Strom zur deutlich größeren Gegenelektrode sichtbar werden. Es zeigt sich jedoch aus der



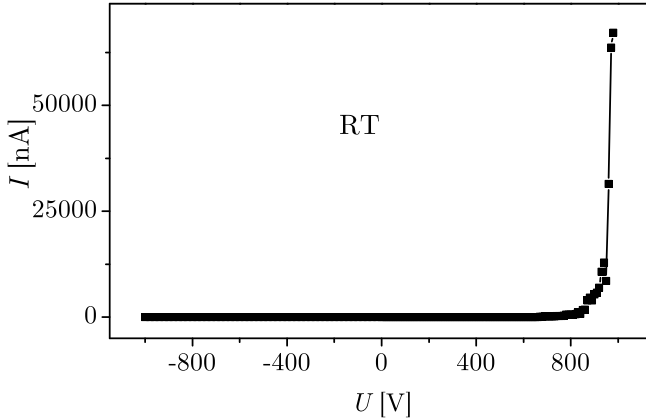


Abbildung 4.26: Strom-Spannungs-Kennlinie einer bei Raumtemperatur vermessenen Feldemissionsspitze aus Langasit.

Strom-Spannungs-Kennlinie, dass der maximale Ionenstrom unterhalb des Rauschens liegt.

Strom-Spannungs-Messungen von Feldemissionsspitzen lassen sich mit den in [89] und [113] vorgeschlagenen Näherungen weiter analysieren. Dazu werden diese in die sogenannte Fowler-Nordheim-Darstellung überführt (s. Abbildung 4.27). Der lineare Verlauf in der Darstellung bestätigt, dass der gemessene Strom durch Feldemission hervorgerufen ist und mit der Gleichung 2.41 beschrieben werden kann. Aus der Steigung der Geraden lässt sich der Koeffizient  $b_{\text{FN}}$  berechnen. Durch Einsetzen des Koeffizienten B und der Austrittsarbeit für Platin ergibt sich aus dem Feldverstärkungsfaktor  $\beta$  ein Spitzenradius von ca. 27 nm.

Weiter kann aus dem Koeffizienten  $a_{\text{FN}}$  mit Hilfe des Feldverstärkungsfaktors die emittierende Fläche  $\alpha$  bestimmt werden. Hier unterscheiden sich abhängig von den Messbedingungen wie vorausgegangene Glühungen einzelne Messungen stark, was sich auch in den absoluten Emissionsströmen widerspiegelt. Als Ursache sind adsorbierte Gasmoleküle und angelagerte Verunreinigungen wahrscheinlich, die bereits bei Temperaturen von 400 - 600 °C im Vakuum ausgasen oder sich verflüchtigen können. Ohne eine vorherige Temperaturbehandlung können

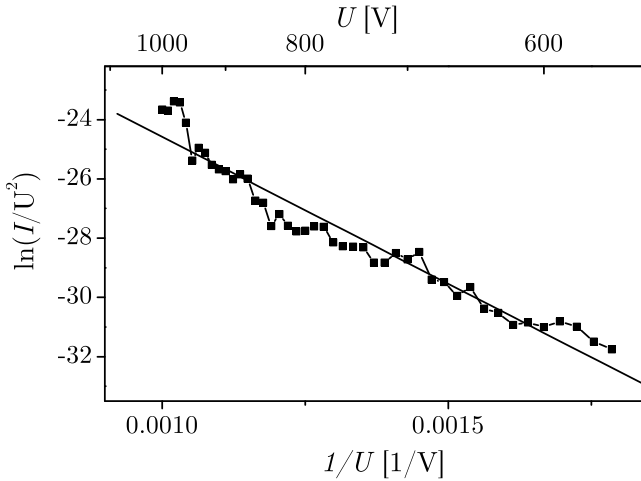


Abbildung 4.27: Fowler-Nordheim-Darstellung der in 4.26 abgebildeten Strom-Spannungs-Kennlinie.

adsorbierte Gase die Austrittsarbeit erhöhen [114, 115] und damit lokal die Feldemission auf der Spitze stark reduzieren. Die emittierende Fläche wird dadurch kleiner.

### Feldemission bei höheren Temperaturen

Durch die Integration des Messaufbaus in einen Rohrofen konnten auch Messungen bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. So zeigt Abbildung 4.28 eine Strom-Spannungs-Kennlinie bei 510 °C. Wie bei der RT-Messung ist auch hier ein starker Anstieg des Stromes bei höheren Spannungen zu erkennen. Absolut ist er allerdings mit 73 nA deutlich kleiner als bei der RT-Messung. Zusätzlich gibt es einen leichten Anstieg des Stromes unterhalb des exponentiellen Verlaufs.

Wie in Abschnitt 2.5.1 beschrieben, können bei höheren Temperaturen mehrere Phänomene zu einem elektrischen Strom beitragen. Für den hier betrachteten Temperaturbereich bis 600 °C können Glühemission und die Kombination mit Feldemission vernachlässigt werden (vgl. Tabelle 2.1). Es

ergibt sich aber ein erhöhter Feldemissionsstrom durch eine stärkere Besetzung höherer Energieniveaus, von denen aus die Barriere durchtunnelt wird. Abbildung 4.29 stellt die maximalen Emissionsströme bei 1000 V in Abhängigkeit von der Temperatur dar ( $I_{\max}(T)$ ). Es zeigt sich ein Absinken bei höheren Temperaturen. Hier wird wie bei den RT Messungen eine Gasadsorption vermutet, welche aufgrund der reduzierten emittierenden Fläche die thermisch hervorgerufene Erhöhung des Feldemissionsstromes überwiegt. Aufgrund eines Druckanstiegs bei höheren Temperaturen wird dieser Effekt verstärkt.

Durch die erhöhten Temperaturen und die damit verbundenen höheren Leitfähigkeiten der Komponenten des Systems tritt bei den Messungen zusätzlich ein ohmscher Beitrag auf. Dieser ist bei der dargestellten U-I-Kennlinie als leichter Anstieg im gemessenen Strom bereits bemerkbar, wird aber durch die exponentielle Spannungsabhängigkeit der Feldemission überlagert. In der untersuchten Geometrie führt der ohmsche Beitrag oberhalb von 600 °C zu einem maximalen Strom in der Größenordnung von 10 nA.

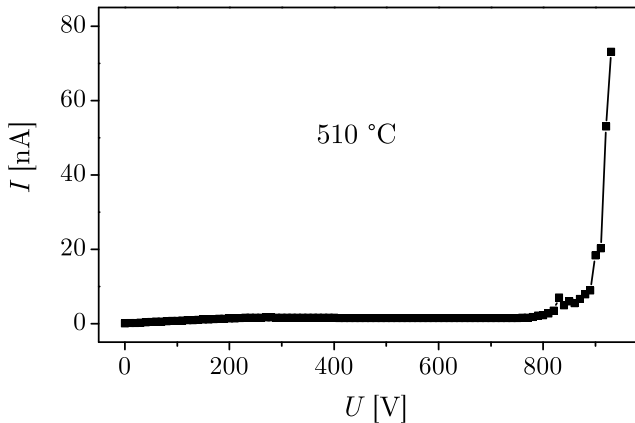


Abbildung 4.28: Strom-Spannungs-Kennlinie einer bei 510 °C vermessenen Feldemissionsspitze aus Langasit.

Die Untersuchungen zu aktiven Komponenten zeigen, dass aus einkristallinem Langasit Spitzen mit kleinen Verrundungsradien von

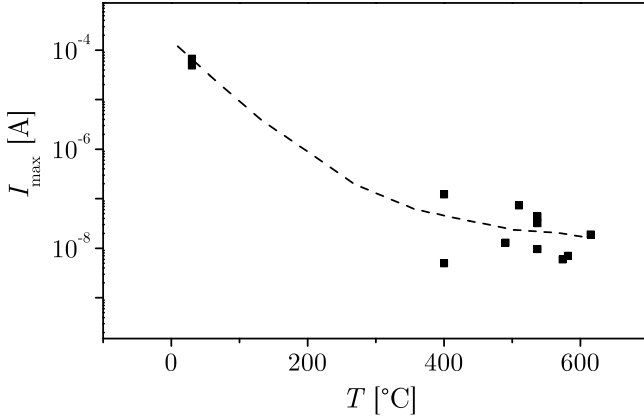


Abbildung 4.29: Maximale Feldemissionsströme in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1000 V.

27 nm gefertigt werden können. Diese zeigen bei einer Spannung von 1000 V Feldemissionsströme bis zu 67  $\mu\text{A}$ . Die Anwendbarkeit als Dioden und Trioden bei höheren Temperaturen wird stark von dem Verhältnis zwischen Feldemissionsströmen und Leckströmen aus ohmschen Beiträgen abhängen. Durch eine weitere Reduzierung der Spitzenradien besteht hier ein großes Potenzial zur Effizienzsteigerung. So können die notwendigen Feldstärken schon durch wesentlich kleinere Spannungen erreicht werden. Erstrebenswert sind hier besser handhabbare Spannungen unterhalb von 100 V. Abbildung 4.30 zeigt die berechnete Abhängigkeit des Feldemissionsstroms vom Radius  $I(r)$  für verschiedene Spannungen. Spitzen mit Verrundungsradien von unter 10 nm sind daher für mögliche Anwendungen als Feldemissionsdioden bzw. -trioden sehr interessant. Für solche Spitzen ist zudem das Verhältnis zwischen dem Feldemissionstrom und dem Leckstrom weitaus günstiger, was den Einsatz von LGS-Spitzen bei noch höheren Temperaturen ermöglicht. Für den Einsatz als Bauelemente muss allerdings geprüft werden, ob ein langzeitstabiles Vakuum realisierbar ist.

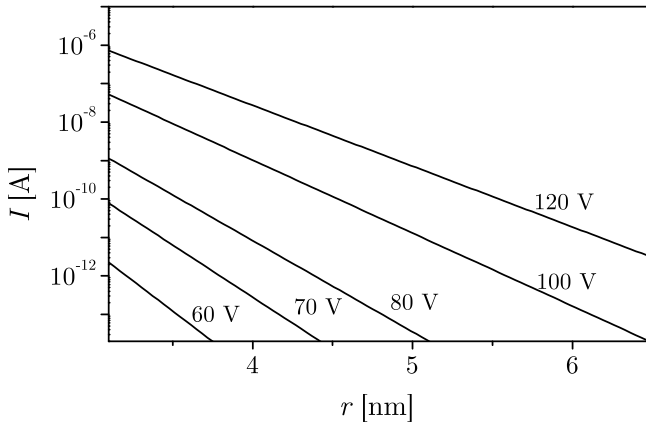


Abbildung 4.30: Feldemissionsstrom in Abhängigkeit vom Spitzenradius und von der Spannung

## 4.5 Sensormembranen

Eine wichtige und vielversprechende Anwendung für Langasitmembranen stellen Hochtemperatur-Gassensoren dar. Die Verwendung von resonanten Mikrowaagen als Gassensoren auf der Basis von Quarz wird seit langem untersucht [116–118]. Für den Hochtemperaturbereich stellen die Untersuchungen von resonanten Gassensoren auf der Basis von konventionellen Langasit-Mikrowaagen den Ausgangspunkt für eine Miniaturisierung zu Membranen und deren Anwendung als hochtemperaturgeeignete Gassensoren dar [53].

Die Herstellung von Membranen und Membranarrays aus Langasit sowie deren elektromechanische Eigenschaften werden in den Abschnitten 3.3.4 und 4.3.2 beschrieben. Aufgrund der guten Massensensitivität können die Eigenschaften als Gassensor überprüft werden. Abbildung 4.31 stellt schematisch den prinzipiellen Aufbau eines solchen Sensors dar. Es kommen zwei unterschiedliche Varianten zum Einsatz. Die Querschnittsdarstellung zeigt zwei Membranen mit asymmetrischen Elektroden und einer Sensorschicht auf der Oberseite. Bei der linken Membran befindet sich die Sensorschicht auf der größeren Elektrode. Hier werden Änderungen der Massebelastung und der mechanischen Schichteigenschaften in Form

#### 4 Ergebnisse und Diskussion

von Frequenzänderungen detektiert. Dieser Modus wird Mikrowaage-modus genannt. Bei der rechten Membran überragt die Sensorschicht die kleinere Elektrode. Durch Änderungen der Leitfähigkeit beispielsweise in reduzierenden Atmosphären kann sich effektiv die obere Elektrode auf den Bereich der Sensorschicht vergrößern. Als Konsequenz vergrößert sich der resonante Bereich und damit einhergehend die lokale Verteilung der Massensensitivität, was eine Frequenzänderung des Resonators zur Folge hat. Dieser Einfluss erweist sich gegenüber der reinen Massebelastung als dominierend, so dass hier von einem Leitfähigkeitsmodus gesprochen wird. Eine genauere Beschreibung des Sensorprinzips, des Einflusses unterschiedlicher Sensorschichten und der Weiterverarbeitung der Messsignale findet sich in [50, 94]. Die Übertragbarkeit des Gassensorkonzeptes

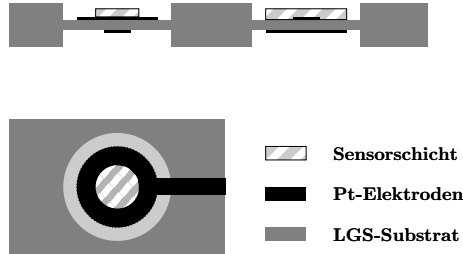


Abbildung 4.31: Schematischer Aufbau eines Sensormembranarrays mit zwei verschiedenen Messmodi. Links: Mikrowaagemodus. Rechts: Leitfähigkeitsmodus.

von konventionellen Langasitmikrowaagen auf miniaturisierte Membranen wird anhand der Unterscheidung von verschiedenen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen in Argon überprüft. Hierzu werden die Resonanzspektren der Membranen in einem Rohrofen bei  $600^\circ\text{C}$  mit einem Netzwerkanalysator kontinuierlich gemessen. An den Rohrofen sind weiterhin eine Gasmischanlage und eine Zirkonsauerstoffpumpe angeschlossen, die einen definierten Gasstrom über die Membranen ermöglichen. Bei den Messungen in den unterschiedlichen  $\text{H}_2/\text{CO}$ -Gemischen in Argon wird der Sauerstoffpartialdruck im Bereich von  $10^{-20}$ – $10^{-5}$  bar variiert.

Abbildung 4.32 zeigt die Frequenzverschiebungen in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks einer Membran im Mikrowaagemodus. Aufgrund der hohen Temperaturabhängigkeit werden für die Messungen in den

unterschiedlichen Gasgemischen die Serienresonanzfrequenzen der ersten und dritten Mode bestimmt und daraus die temperaturkompensierte Resonanzfrequenz berechnet [49]. Die temperaturkompensierten Resonanzfrequenzen zeigen eine Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck und von den enthaltenen  $H_2$ - und  $CO$ -Konzentrationen.

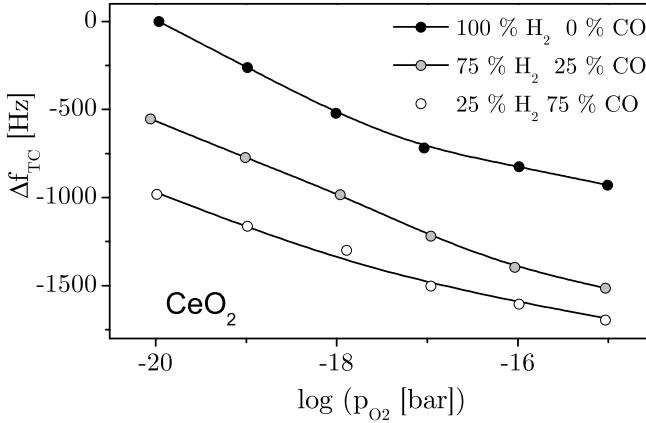


Abbildung 4.32: Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit einer Membran mit einer Ceroxid-Sensorschicht in verschiedenen  $H_2/CO$ -Atmosphären.

Im Vergleich zu den konventionellen Mikrowaagen, die Frequenzverschiebungen von etwa 50 Hz zeigen, ergeben sich bei Membranen aufgrund der erhöhten Massensensitivität deutlich erhöhte Frequenzverschiebungen von über 500 Hz. Während die Resonanzfrequenz bei konventionellen 5 MHz-Resonatoren hin zu kleineren Sauerstoffpartialdrücken sinkt, steigt sie bei Membranen mit einer deutlich höheren Resonanzfrequenz an. Die Ursache für dieses Verhalten ist noch nicht eindeutig geklärt. Dabei muss bemerkt werden, dass bei Membranen im Vergleich zum 5 MHz-Resonator ganz unterschiedliche Größenverhältnisse zwischen den Dicken und Durchmessern der Sensorschicht und der Elektroden vorliegen. Die elastischen Eigenschaften der Sensorschicht können abhängig vom Sauerstoffpartialdruck das Sensorsignal anders beeinflussen. Trotzdem zeigen die Messkurven, dass eine Unterscheidung der Gemische bzw. der Sauerstoffpartialdrücke möglich ist. Die eindeutige Zuordnung eines

#### *4 Ergebnisse und Diskussion*

Gasgemisches bei einem bestimmten Sauerstoffpartialdruck kann analog zu den konventionellen Sensoren durch die Kombination mit anderen Sensorschichten oder einfach durch die zusätzliche Verwendung des Leitfähigkeitsmodus erreicht werden (vgl. [119]).

Mit den entwickelten Methoden zur Mikrostrukturierung ist eine Möglichkeit für eine Miniaturisierung von konventionellen LGS-Resonatoren hin zu Membranen und Membranarrays geschaffen. Dies führt allgemein zu einer Verkleinerung der Strukturen. Mehrere Membranen können auf einem Substrat angeordnet werden. Dadurch können neben einer Kostenersparnis auch eine Integration sowie der Aufbau ganzer Systeme ermöglicht werden. Mit der Verwendung unterschiedlicher Messmodi und Sensorschichten auf einem Membranarray wird eine höhere Selektivität erreicht. Die erhöhten Frequenzen führen zudem zu einer deutlichen Steigerung der Massensensitivität.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Basierend auf dem hochtemperaturstabilen piezoelektrischen Material Langasit wurden in dieser Arbeit Untersuchungen zur Realisierung von mikroelektromechanischen Systemkomponenten durchgeführt. Um den Arbeitsbedingungen von miniaturisierten Komponenten bei hohen Temperaturen gerecht zu werden, wurden verschiedene Lösungsansätze in einem umfassenden Hochtemperaturkonzept gebündelt und bearbeitet. Im Mittelpunkt dieses Konzeptes stand die Vermeidung von mechanischen Spannungen aufgrund thermischer Gradienten sowie unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten. Letztere können beispielsweise in einem Mehrkomponentensystem zu einem Ablösen einzelner Schichten oder sogar in Folge von Rissbildungen zu einer Zerstörung von Komponenten führen. Daher wurde die Verwendung von monolithischen Strukturen durch lokales Dotieren von Langasit angestrebt. Durch diese sollten leitfähige Bereiche geschaffen werden, welche beispielsweise metallische Elektroden für eine elektrische Kontaktierung ersetzen könnten.

Zunächst wurden grundlegende Diffusionsexperimente für eine Dotierung aus einer Quellschicht durchgeführt. Untersucht wurde das Diffusionsverhalten von Niob, Praseodym und Strontium in Langasit, welche als potenzielle Dotieratome angesehen wurden. Aufgrund ihrer Ionenradien werden Praseodym und Strontium auf den Lanthanplätzen eingebaut. Das kleinere Niob geht auf die Galliumplätze. Ihrer Elektronenkonfiguration entsprechend stellen Praseodym (III+/IV+) und Niob (IV+/V+) gegenüber Lanthan und Gallium potenzielle Donatoren dar. Strontium (II+) wirkt auf einem Lanthanplatz als Akzeptor.

Die mittels Sekundärionenmassenspektroskopie bestimmten Diffusionskoeffizienten in Langasit betragen für alle untersuchten Elemente  $D \sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$  bei Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt von  $1470^\circ\text{C}$ . Dieses ermöglicht nur die Dotierung von LGS-Bereichen nahe der Oberfläche. Gleichzeitig gewährleisten die geringen Diffusionskoeffizienten eine hohe Langzeitstabilität bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Beispielsweise

verändert sich die charakteristische Eindringtiefe von Strontium bei 900 °C von 3,0 auf 3,1  $\mu\text{m}$  in 4000 Jahren.

Der Sauerstoffdiffusionskoeffizient in Sr-dotiertem Langasit ist gegenüber undotiertem Langasit um 2-3 Größenordnungen höher. Dieses kann auf die Schaffung von Akzeptorniveaus und die damit verbundene Bildung von Sauerstoffleerstellen zurückgeführt werden. Weiter zeigten Impedanzmessungen an Langasit mit Sr-dotierten Bereichen eine um den Faktor 10000 erhöhte Leitfähigkeit, welche mit einer Erhöhung des ionischen Anteils  $\sigma_{\text{ion}}$  erklärt wird. Die Verwendung von Sr-dotierten Bereichen als monolithische Elektroden in einem LGS-Resonator wurde überprüft. Dabei konnten Resonanzen bis 770 °C gezeigt und somit das Hochtemperaturkonzept bestätigt werden. Da Strontium bei Temperaturen unter 1000 °C nur noch sehr geringe Diffusionskoeffizienten in LGS aufweist und die Akzeptorniveaus quasi eingefroren sind, erweisen sich solche Elektroden als extrem langzeitstabil.

Da zu Beginn dieser Arbeit nur wenige Methoden zu Mikrostrukturierung von Langasit bekannt waren, wurde ein anisotroper Ätzprozess auf der Basis von konzentrierter Phosphorsäure entwickelt. Dadurch wurde die Herstellung von Strukturen hinunter bis zu 20-30  $\mu\text{m}$  ermöglicht. Die wesentliche Limitierung stellte hier die Fotolithographie dar. Hohe Ätztiefen können bei Ätzgeschwindigkeit von 90  $\mu\text{m}/\text{h}$  leicht erzeugt werden. Aufgrund der Anisotropie des Ätzprozesses können bestimmte Kristallorientierungen besonders gut herausgearbeitet werden. Dieses wurde genutzt, um Langasit-Spitzen mit Verrundungsradien von ca. 27 nm zu erzeugen.

Weiter wurden die Hochtemperatureigenschaften von miniaturisierten LGS-Strukturen hinsichtlich ihrer Stabilität untersucht. Zunächst wurden kleine Ätzstrukturen hergestellt und Temperaturen weit oberhalb der vorgesehenen Anwendungstemperaturen ausgesetzt. Es wurde gezeigt, dass auch kleine Strukturen Temperaturen bis 1300 °C für mindestens 24 h standhalten können. Die elektromechanische Stabilität von miniaturisierten Langasitstrukturen wurde anhand von Membranen und Biegebalken untersucht. Als Weiterentwicklung von konventionellen 5 MHz-Resonatoren mit einem typischen Durchmesser von 10 mm konnte gezeigt werden, dass Membranen mit einer gewölbten Kontur hohe  $Q$ -Faktoren zeigen. Die erreichten  $Qf$ -Produkte liegen in der gleichen Größenordnung

wie bei konventionellen Resonatoren. Darüber hinaus ist ihre Massensensitivität aufgrund der quadratischen Abhängigkeit von der Frequenz deutlich erhöht. Daher verfügen Membranen als miniaturisierte TSM-Resonatoren über ein großes Potenzial als Mikrowaage oder allgemein im Bereich der Sensorik.

Die Funktionalität von Membranen im HT-Bereich wurde untersucht. Auch bei höheren Temperaturen konnten noch gute  $Q$ -Faktoren erreicht werden. Beispielsweise zeigte eine 16 MHz-Membran bei 680 °C noch einen  $Q$ -Faktor von 443. Weiter wurden Membranen bis über 900 °C resonant betrieben.

Langsambiegebalken wurden in einem Rohrofen charakterisiert, welcher die simultane Messung von Impedanzen mittels eines Impedanzspektrometers und der Auslenkungen mit Hilfe eines Laser-Doppler-Vibrometers ermöglichte. So wurde gezeigt, dass im resonanten Betrieb ein Biegebalken mit einer Länge von 4 mm bei einer geringen Anregungsspannung von 2,8 V Auslenkungen von 1,8 nm erreichen kann. Die Resonanzen von Biegebalken konnten sowohl elektrisch als auch mechanisch bis 750 °C verfolgt werden. Damit konnte die Funktionalität von LGS-Biegebalken bei hohen Temperaturen gezeigt werden.

Als aktive elektronische Komponente wurden LGS-Spitzen bezüglich ihrer Feldemissionseigenschaften untersucht. So konnten die für Feldemission typischen Dioden-Kennlinien gemessen werden. Ab einer Spannung von +400 V konnte ein Feldemissionsstrom nachgewiesen werden, welcher bei +1000 V bis zu 67  $\mu$ A betrug. Die Feldemissionseigenschaften wurden bis 600 °C gezeigt, wobei die absoluten Emissionsströme mit zunehmender Temperatur kleiner wurden. Dieser Effekt wurde auf adsorbierte Gase zurückgeführt. Anhand der Fowler-Nordheim-Gleichung konnte der Spitzenradius auf 27 nm abgeschätzt werden.

In Hinblick auf gassensitive Anwendungen wurden LGS-Membranen mit oxidischen Sensorschichten versehen, welche schon erfolgreich bei Gassensoren auf Basis konventioneller 5 MHz-Resonatoren verwendet wurden. Die Änderung der Resonanzfrequenzen wurde in Abhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks in verschiedenen  $H_2/CO$ -Atmosphären bei 600 °C untersucht. Es zeigte sich eine verstärkte Frequenzverschiebung, wodurch eine Unterscheidung von verschiedenen CO-Konzentrationen in  $H_2$  möglich

wurde.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse stellen eine Art Plattform für zukünftige miniaturisierte Anwendungen dar. Es wurden verschiedene Langasit-Komponenten vorgestellt, aus denen mikroelektromechanische Systeme für den Hochtemperaturbereich aufgebaut werden können. Eine weitere Erhöhung der Güte-Faktoren von LGS-Membranen durch die Optimierung von Geometrien und einer Automatisierung der Herstellungsprozesse scheint realistisch. Damit werden sich die Möglichkeiten beispielsweise im Bereich der HT-Gassensorik erweitern. LGS-Membran-Arrays mit einer größeren Anzahl von Membranen werden über entsprechend mehr Sensorschichten bzw. Messmodi verfügen. Dadurch ist eine deutliche Steigerung der Selektivität zu erwarten. Ein solcher Sensor wird weitaus mehr Gase und Gasgemische als ein aus konventionellen Bulkresonatoren aufgebauter Sensorkopf unterscheiden können. Eine breitere Einsatzmöglichkeit wird sich daraus ergeben.

## A Ätzversuche

### A.1 Nasschemische Ätzversuche

Als Ergänzung zu Strukturierungsuntersuchungen des Projektpartners wurden auch eigene Ätzversuche durchgeführt. Der Fokus der Versuche lag hier auf Phosphorsäure basierenden Ätzlösungen.

Da metallische Maskierungen aus Gold oder Titan/Platin sich nach kurzer Zeit in Phosphorsäure ablösen und ein Unterätzen der Masken in Form von Rissen, Wölbungen oder Bläschen unter der Metallschicht sichtbar wird, zeigen sich nur auf Polymeren basierende Fotolacke für Maskierungen geeignet. Auch Siliziumdioxid als Ätzmaske zeigt eine zu geringe Haftung und blättert ab. Als einzige Alternative weist eine starke Dotierung aus einer Nioboxidquellschicht eine gewisse Resistenz bei guter Haftung gegenüber der Phosphorsäure auf (vgl. Abschnitt 4.2.2).

Der Maskierungsprozess für die Fotolackätzmasken ist bereits allgemein in 3.3.1 beschrieben. Dieser liegt allen Ätzversuchen zu Grunde. Abbildung A.1 zeigt exemplarisch ein verwendetes Testdesign, welches für die Ätztests verwendet wurde. Bei dem verwendeten Positivlack bleiben nach dem Belichtungs- und dem Entwicklungsschritt die in schwarz dargestellten Bereiche der Lackmaske stehen. Durch die Verwendung des Positivdesigns und des invertierten Negativdesigns können so stehende Strukturen (Abbildung A.1, links) und Vertiefungen (rechts) untersucht werden. Die Designs enthalten im oberen Teil quadratische Objekte und im unteren Teil runde Objekte. Die Kantenlängen bzw. Durchmesser liegen zwischen 20 und 500  $\mu\text{m}$ .

Im Gegensatz zu den giftigen Ätzmedien, die Fluorwasserstoff enthalten, erfordert der Umgang mit konzentrierter Phosphorsäure (85%) einen weitaus geringeren Aufwand. So zeichnet sich letztere durch einen relativ niedrigen Dampfdruck von 2,8 mbar bei RT und 451 mbar bei 130 °C aus [120]. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um Wasserdampf [121]. Die konzentrationsabhängige Siedetemperatur  $T_S$  von Phosphorsäure beträgt

## A Ätzversuche

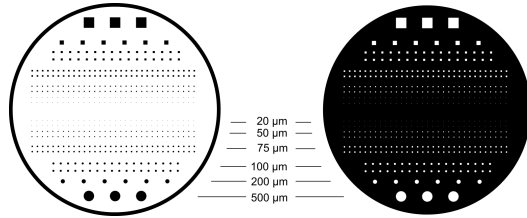


Abbildung A.1: Maskendesign zur Bestimmung der Ätzgeschwindigkeiten und erreichbarer Strukturgrößen. Die Längenangaben entsprechen den Durchmessern der Strukturen.

bei 1000 mbar Atmosphärendruck  $T_S(85\%) = 154^\circ\text{C}$  (zum Vergleich: Flusssäure  $T_S(100\%) = 19,5^\circ\text{C}$ ,  $T_S(40\%) = 112^\circ\text{C}$  [122, 123]). Dadurch kann für Ätzversuche ein relativ großer Temperaturbereich genutzt werden.

In Abbildung A.2 wird der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. In einem Ätzgefäß aus Glas befindet sich die Langasitprobe in einer Teflonhalterung. Dabei wird soviel Ätzlösung in das Gefäß eingefüllt, bis die Probe vollständig von der Lösung umgeben ist. Eine konstante Temperatur ist mit Hilfe einer glasummantelten Heizschleife in einem Temperaturbereich von RT bis  $130^\circ\text{C}$  möglich. Durch die PID-Regelung und einen in Glas umfassten Temperatursensor wird die Temperaturschwankung auf 1 K reduziert. Des Weiteren befindet sich noch ein Magnetrührer im Ätzgefäß, um möglichst schnell ein thermisches und ein chemisches Gleichgewicht in der Lösung herzustellen. Das Ätzgefäß fasst ca. 0,5 l der jeweiligen Ätzlösung, so dass Konzentrationsänderungen während des Ätzens vernachlässigt werden können.

Zur Bestimmung der Ätzgeschwindigkeit in y-Richtung wurden mit Fotolack maskierte Proben in der Ätzapparatur bei jeweils einer definierten Temperatur und Dauer geätzt. Nach Entfernen des Fotolacks mit Aceton wurden die Proben mit einem Profilometer (XP2, Ambios Technology) vermessen. Dabei konnten neben der erreichten Ätztiefe auch Aussagen über die Kantenformen und Rauheiten gewonnen werden. Neben konzentrierter Phosphorsäure wurden vier Ätzlösungen aus Phosphorsäure mit Salpetersäure und Essigsäure untersucht. Diese Ätzlösungen sollen im Gegensatz zu reiner Phosphorsäure zu einer besseren Ober-

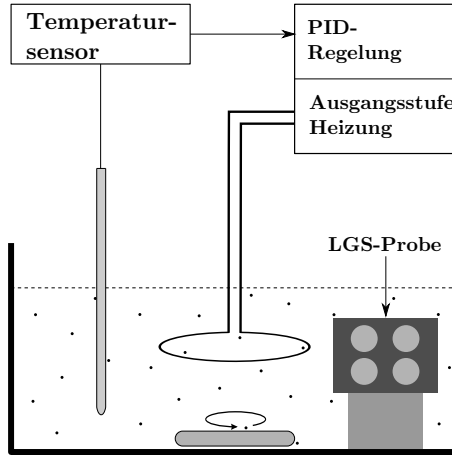


Abbildung A.2: Schematischer Aufbau für die Ätzapparatur.

flächenbeschaffenheit beitragen [96]. Die genaue Zusammensetzung der Ätzlösungen ist in Tabelle A.1 zusammengefasst.

Abbildung A.3 zeigt die Ätzgeschwindigkeiten in einer Arrheniusdarstellung. Die Messpunkte liegen im Rahmen der Messgenauigkeit auf einer einzigen Geraden. Dies deutet darauf hin, dass die Ätzgeschwindigkeit durch den in allen Lösungen dominierenden Anteil der Phosphorsäure bestimmt wird. Durch Anpassen einer Gerade kann die Ätzgeschwindigkeit  $r(T)$  in der folgenden Form beschrieben werden:

$$r(T) = r_0 \times \exp\left(\frac{-E_a}{k_b T}\right) \quad (\text{A.1})$$

Die Koeffizienten ergeben sich zu  $r_0 = 3,055 \times 10^{16}$  nm/min und zu einer Aktivierungsenergie  $E_a = 0,96$  eV. Damit kann die Ätzgeschwindigkeit für eine beliebige Temperatur  $T$  innerhalb des untersuchten Bereiches berechnet werden ( $T$  in Kelvin). Als Anhaltspunkte ergeben sich:

Temperatur [°C]	30	60	90	120
Ätzgeschwindigkeit [µm/min]	0,003	0,086	1,37	14,3

In [124] werden beim Ätzen von Quarz im AT-Schnitt in Flusssäure

## A Ätzversuche

Tabelle A.1: Untersuchte Ätzlösungen und deren in Zusammensetzung in Prozent.

	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> -COOH	Bemerkungen
konz. Phosphorsäure	100	-	-	-
Ätzlösung I	72	20	8	reduzierte Lackstabilität
Ätzlösung II	90	-	10	hohe Viskosität
Ätzlösung III	95	-	5	erhöhte Rauheit
Ätzlösung IV	90	5	5	reduzierte Lackstabilität

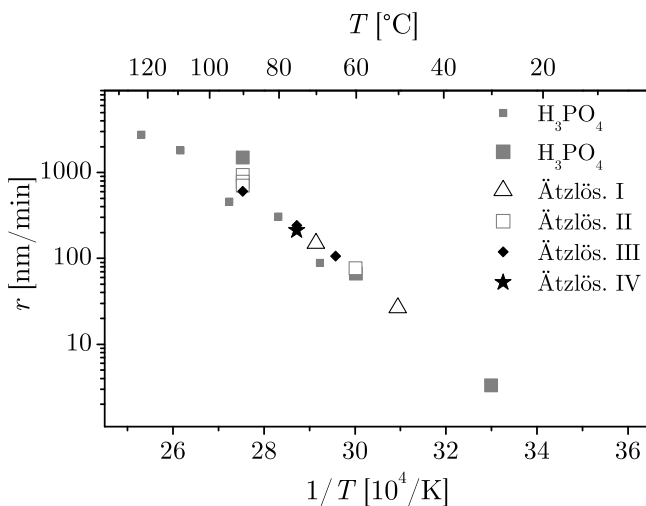


Abbildung A.3: Arrheniusdarstellung der Ätzgeschwindigkeiten von unterschiedlichen Ätzlösungen.

Ätzgeschwindigkeiten von  $r(25^\circ\text{C}) = 1,9 \mu\text{m}/\text{h}$  bzw.  $r(55^\circ\text{C}) = 8,2 \mu\text{m}/\text{h}$  angegeben. Schwächere Konzentrationen oder Fluorwasserstoff-basierte Lösungen zeigen kleinere Werte. Grundsätzlich liegt der Wert für die



Aktivierungsenergie für Ätzprozesse mit Phosphorsäure relativ hoch. So finden sich in der Literatur beispielsweise beim Ätzen von Galliumnitrid in Phosphorsäure Aktivierungsenergien von 0,188 eV ((0001)-Richtung) [125] bis hin zu 0,9 eV senkrecht zur c-Ebene [126]. Die Aktivierungsenergien von Quarz in Flusssäure betragen richtungsabhängig 0,21, 0,16 und 0,49 eV (x-, y-, z-Richtung) [127].

Als festes Reaktionsprodukt konnte durch EDX-Messung Siliziumdioxid, welches in Phosphorsäure unlöslich ist, nachgewiesen werden. In Tabelle A.2 sind die nachgewiesenen Elemente einer EDX-Messung, welche nach langen Ätzprozessen als weiße Rückstände erkennbar waren, aufgelistet und identifiziert. Die Ablagerung von Siliziumdioxid kann durch eine geeignete Anströmung der Probe mittels des Magnetrührers verhindert werden. Einerseits beträgt der atomare Anteil an den Ätzprodukten nur 13% und andererseits werden diese von der Probe weggespült. Der entsprechend [96] erwartete positive Einfluss von Essigsäure und

Tabelle A.2: EDX-Messung an festen Ätzprodukten.

Elemente	[m-%]	[at-%]	Identifizierung
Silizium	25,26	25,14	Siliziumdioxidrückstand
Gallium	5,47	2,19	Substrat
Phosphor	8,16	7,35	weiteres Ätzprodukt
Lanthan	26,77	5,38	Substrat
Sauerstoff	34,33	59,93	Siliziumdioxidrückstand

Salpetersäure auf die Oberflächen der Ätzproben konnte nicht festgestellt werden. Ätzlösung I führt bei den maskierten Proben zu einem schnelleren Ablösen der Lackmasken. Des Weiteren entstanden erhöhte Rauheiten bis hin zur Bildung einer Verkrustung. Abbildung A.4 (links) zeigt die Aufnahme einer in Ätzlösung II geätzten Probe nach Entfernen der Lackmaske. Neben den während des Ätzzvorgangs geschützten stehenden Strukturen werden in den tieferliegenden geätzten Bereichen ausgeprägte Ätzdefekte sichtbar. Weiter erweist sich die Lösung viskoser, womit eine geringere Konvektion an der Probe einhergeht. In Abbildung A.4 (rechts), welche in Ätzlösung III geätzt wurde, treten die Ätzfehler in einer etwas schwächeren Form auf. Ätzlösung IV erzeugte zwar nur kleinere Ätzdefekte aber eine gelbliche Verfärbung des Lacks.

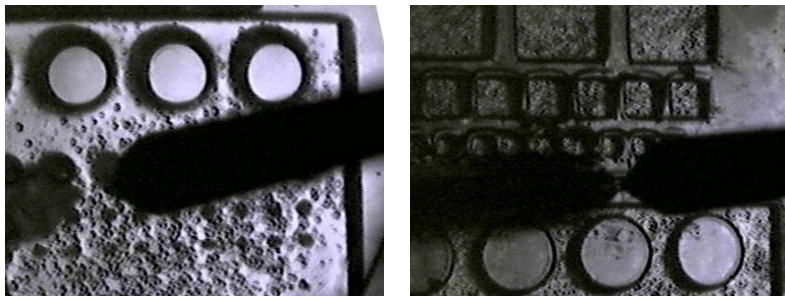


Abbildung A.4: Einfluss der Ätzlösung II (links) und III (rechts) auf den Ätzprozess. Beide Proben wurden bei 90 °C für 30 min geätzt.

Bis auf reine Phosphorsäure führen alle Ätzlösungen zu einer reduzierten Stabilität des Fotolacks. Der Einfluss der zusätzlichen Ätzlösungskomponenten auf den Fotolack wird in den Abbildungen A.5, A.6 und A.7 verdeutlicht. Salpetersäure wirkt sich sehr negativ auf den Lack aus. Schon bei etwas erhöhten Ätztemperaturen treten eine gelbliche Verfärbung und ein Ablösen des Lacks auf. Der Fotolack zeigt sich gegenüber konzentrierter Essigsäure stabiler. Hier zeigen die Aufnahmen A.6 und A.7 jedoch eine Aufrauung und ein Ablösen bei höheren Temperaturen bzw. bei einer längeren Ätzzeit.

Somit widerspiegeln die Ergebnisse der Ätzlösungen I-IV die einzelnen Einflüsse von Salpetersäure und Essigsäure in unterschiedlich starker Weise. Bereits kleinere Konzentrationen von Salpetersäure in den Ätzlösungen erzeugen eine Instabilität des Lackes, welche zu einem raschen Ablösen führt. Auch Essigsäure verschlechtert mit Konzentrationen von 5-10 % die Lackeigenschaften. Als Konsequenz aus den Ätzergebnissen wurde für die hergestellten Langasitstrukturen für die Hochtemperaturcharakterisierung mit Phosphorsäure (85 %) gearbeitet. Die Ätztemperatur wurde entsprechend der vorgesehenen Äztiefe gewählt und lag oft bei 90 °C.

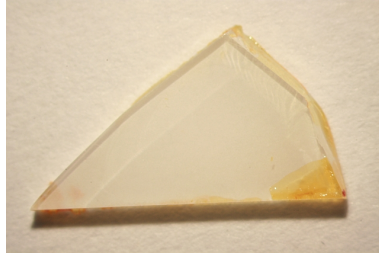
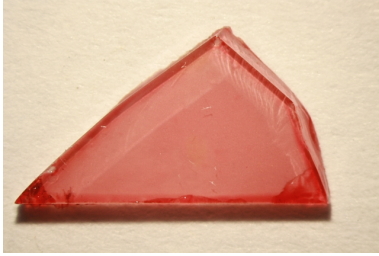


Abbildung A.5: Stabilität des Fotolacks in Salpetersäure bei 20 °C (links) und bei 40 °C (rechts).

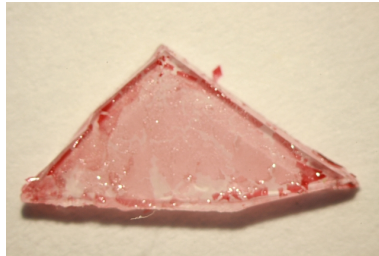


Abbildung A.6: Stabilität des Fotolacks in Essigsäure bei 20 °C (links) und bei 40 °C (rechts).

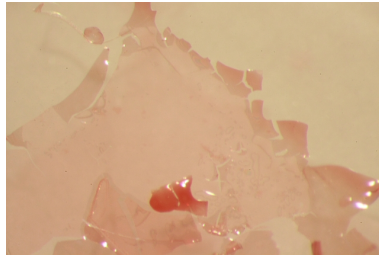
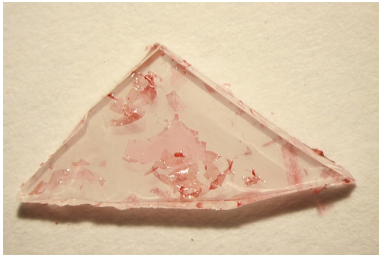


Abbildung A.7: Stabilität des Fotolacks in Essigsäure bei 80 °C. Darstellung der ganzen Probe (links) und eines vergrößerten Ausschnitts (rechts).



## B Materialdaten von Langasit

### Allgemeine Materialdaten

- Dichte:  $\rho = 5748 \text{ kg m}^{-3}$  [128]
- Schmelztemperatur:  $T_S = 1470^\circ\text{C}$  [71]
- Mohs Härte: 6,6 [129]

### Struktur von Langasit und relevante Ionenradien

- Langasit,  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$
- allgemeine Struktur:  $\text{A}_3\text{BC}_3\text{D}_2\text{O}_{14}$
- Gitterstruktur: trigonal, Punktgruppe: 32, Raumgruppe: P321
- Elementarzelle [130]:  $a=8,158 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,094 \text{ \AA}$  und  $V = 293,6 \text{ \AA}^3$
- Positionen, Ionenradien und Koordinationszahlen der konstituierenden Kationen im Langasitgitter [9]:

Position	Kation	Ionenradius [ $\text{\AA}$ ]	Koordinationszahl
A	$\text{La}^{3+}$	1,16	8
B	$\text{Ga}^{3+}$	0,62	6
C	$\text{Ga}^{3+}$	0,47	4
D (50%)	$\text{Ga}^{3+}$	0,47	4
D (50%)	$\text{Si}^{4+}$	0,26	4

- Positionen, Ionenradien und Koordinationszahlen von potenziellen Dotieratomen im Langasitgitter [9, 71, 72]:

## B Materialdaten von Langasit

Position	Kation	Ionenradius [ $\text{\AA}$ ]	Koordinationszahl	Wirkung
A	$\text{Sr}^{2+}$	1,26	8	Akzeptor
A	$\text{Pr}^{3+}$	1,13	8	neutral
A	$\text{Pr}^{4+}$	0,96	8	Donator
B	$\text{Nb}^{4+}$	0,68	6	Donator
B	$\text{Nb}^{5+}$	0,64	6	Donator
C,D	$\text{Nb}^{5+}$	0,48	4	Donator

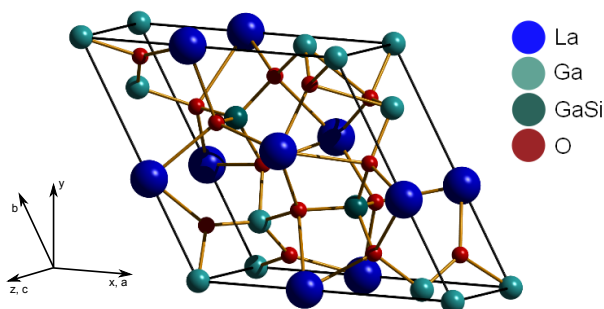


Abbildung B.1: Kristallstruktur von Langasit

## Diffusionskoeffizienten

- Präexponentieller Vorfaktor  $D_0$  und Aktivierungsenergie  $E_a$  zur Beschreibung der Diffusionskoeffizienten von ausgewählten Elementen in Langasit (in y-Richtung) <sup>1</sup>:

<sup>1</sup>Daten für Ga und O sind entnommen aus [75].

Substrat	Dotier- element	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	$E_a$ [eV]	$T$ [°C]
nominell undot. LGS	Ga	$9,1 \times 10^{-4}$	3,1	500 - 1000
	O	$5,2 \times 10^{-10}$	1,4	750 - 1000
	Nb	$2,9 \times 10^{-8}$	1,8	900 - 1400
	Pr	$1,1 \times 10^{-0}$	4,5	1200 - 1430
Sr-dot. LGS	Sr	$\sim 1,1 \times 10^{-0}$	$\sim 4,5$	1200 - 1400
	Pr	$9,9 \times 10^{-2}$	2,0	600 - 800

### Elasto-Piezo-Dielektrische Matrix und Temperaturverhalten von einzelnen Einträgen

Steifigkeit	[GPa]	Piezoel. Koeff.	[10 <sup>-12</sup> C/N]	Dielektr. Koeffizient
$c_{11}$	189,8	$d_{11}$	-6,15	$\epsilon_{11}/\epsilon_0$ 19,2
$c_{12}$	106,6	$d_{11}$	6,01	$\epsilon_{33}/\epsilon_0$ 50,7
$c_{13}$	97,5			
$c_{14}$	14,7			
$c_{33}$	263,5			
$c_{44}$	54,2			
$c_{66}$	41,6			

Daten aus [131].

Die Abbildungen B.2 und B.3 zeigen die beiden unabhängigen Komponenten des piezoelektrischen Tensors  $e$  und der Steifigkeit  $c$  von Langasit in Abhängigkeit der Temperatur. In dieser Darstellung liegen die Dehnung und das elektrische Feld als unabhängige Variablen vor.

## B Materialdaten von Langasit

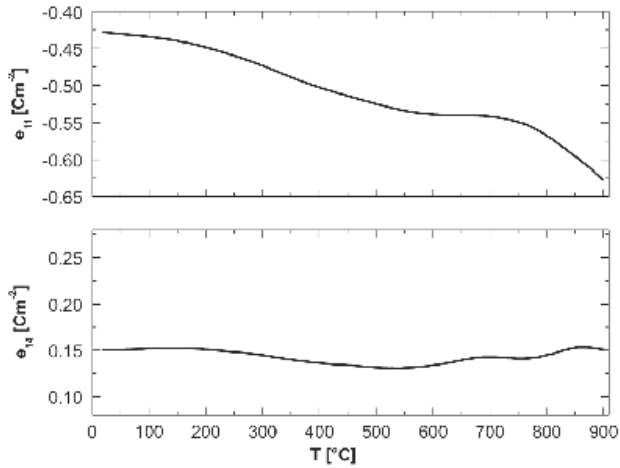


Abbildung B.2: Piezoelektrische Koeffizienten von Langasit in Abhängigkeit von der Temperatur (entnommen aus [75]).

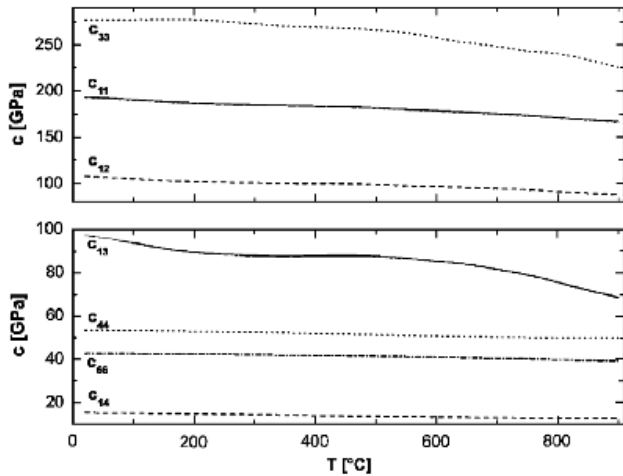


Abbildung B.3: Steifigkeits-Koeffizienten von Langasit in Abhängigkeit von der Temperatur (entnommen aus [75]).



## C Abkürzungen und Symbole

### Abkürzungen:

BAW	Bulk Acoustic Wave
BvD	Butterworth van Dyke
CMP	Chemisch mechanisches Polieren
CPE	Constant Phase Element
HT	Hochtemperatur
LGS	Langasit
PLD	Pulsed Laser Deposition
RT	Raumtemperatur
REM	Rasterelektronenmikroskop
SAW	Surface Acoustic Wave
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometer
TSM	Transversal Shear Mode

### Chemische Elemente und gasförmige Moleküle:

Ar	Argon
Au	Gold
Ce	Cer
Ga	Gallium
La	Lanthan
Nb	Niob
O	Sauerstoff
Pr	Praseodym
Pt	Platin
Si	Silizium
Sn	Zinn
Sr	Strontium
Ti	Titan
CO	Kohlenstoffmonoxid
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
O <sub>2</sub>	molekularer Sauerstoff

**Verwendete Symbole:**

$A$	$\text{m}^2$	Elektrodenfläche eines TSM-Resonators
$A, B$		Koeffizienten zur Beschreibung des Feld-emissionsstromes
$b$		Koeffizient zur Beschreibung der parabelförmigen Temperaturabhängigkeit der Resonanzfrequenz
$b$		Bild-Korrekturterm
$c, c_{ijkl}, c_{\lambda\mu}$	$\text{m}^2/\text{N}$	elastische Steifigkeit
$c_{66}$	$\text{m}^2/\text{N}$	Komponente der elastischen Steifigkeit, Schermodul
$\overline{c_{66}}$	$\text{m}^2/\text{N}$	piezoelektrisch versteiftes Schermodul
$c$	$1/\text{cm}^3$	Konzentration
$c(x, t)$	$1/\text{cm}^3$	Konzentration als Funktion des Ortes und der Zeit
$c_0$	$1/\text{cm}^3$	Konzentration zu Beginn eines Diffusionsprozesses
$c_g$	$1/\text{cm}^3$	Konzentration in der Gasphase
$c_s$	$1/\text{cm}^3$	Ausgangskonzentration in einer festen Quellschicht
$C$	F	elektrische Kapazität
$C_b$	F	Kapazität des Volumens im erweiterten BvD-Ersatzschaltbild
$C_m$	F	Kapazität im Serienschwingkreis des erweiterten BvD-Ersatzschaltbildes
$C_f$	$\text{m}^2 \text{ Hz/kg}$	Massensensitivität eines TSM-Resonators
$d, d_{ijk}, d_{i\lambda}$	$\text{C/N}, \text{m/V}$	piezoelektrischer Koeffizient
$d$	m	Dicke eines Biegebalkens
$d_R$	m	Dicke eines TSM-Resonators
$d_S$	m	Dicke einer Schicht
$D$	$\text{cm}^2/\text{s}$	Diffusionskoeffizient
$D_0$	$\text{cm}^2/\text{s}$	Präexponentieller Faktor
$D(V, E_k i n)$		Tunnelwahrscheinlichkeit
$e$		Elementarladung ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )
$E, E_i$	V/m	elektrisches Feld

$E_a$	eV	Aktivierungsenergie
$E_{\text{kin}}$	J, eV	Energie
$f$	1/s, Hz	Frequenz
$f_s$	Hz	Serienresonanzfrequenz (Grundschiwingung)
$f^{[n]}$	Hz	Resonanzfrequenz der höheren Moden
$f_0$	Hz	Resonanzfrequenz am Umkehrpunkt der Parabel
$F$	V/m	elektrische Feldstärke
$h$	m	Dicke einer Quellschicht
$h$		Plancksches Wirkungsquantum ( $6,63 \times 10^{34}$ Js)
$\hbar$		reduziertes Plancksches Wirkungsquantum ( $=h/2\pi$ )
$i$		imaginäre Einheit
$I$	A	elektrischer Strom
$I$	1/s	Intensität (Bsp: Zählrate als Messsignal bei der SIMS)
$j(V, E)$	A/cm <sup>2</sup>	elektrische Tunnelstromdichte
$k_B$		Boltzmannkonstante ( $8,617 \times 10^{-5}$ eV/K)
$k$		Proportionalitätsfaktor
$l$	m	Länge (Bsp. eines Biegebalken oder einer Tunnelbarriere)
$L_m$	H	Induktivität im Serienschwingkreis des BvD-Ersatzschaltbildes
$m$	kg	Masse
$n$		Index zur Numerierung von Resonanzmoden
$N(E_x)$		Elektronenkonzentration
$p_{O_2}$	bar	Sauerstoffpartialdruck
$P_c$		Koeffizient des CPE
$q$	C	elektrische Ladung
$Q$		Q-Faktor, Gütefaktor
$Q_{\text{eff}}$		effektiver Q-Faktor (Volumenwiderstand berücksichtigt)
$Q^{-1}$		inverser Q-Faktor, Verluste
$Q_{\text{eff}}^{-1}$		inverser effektiver Q-Faktor
$r$	m	Spitzenradius

## C Abkürzungen und Symbole

$r(T)$	m/s	Ätzrate, Ätzgeschwindigkeit
$r_0$	m/s	Präexponentieller Faktor zur Beschreibung von $r(T)$
$R$	$\Omega$	ohmscher Widerstand
$R_b$	$\Omega$	Volumenwiderstand im erweiterten BvD-Ersatzschaltbild
$R_m$	$\Omega$	Widerstand im Serienschwingkreis des BvD-Ersatzschaltbildes
$s^E$		elastische Nachgiebigkeit (hier: elektr. Feld liegt als unabhängige Variable vor)
$S, S_{ij}, S_\lambda$		Dehnung
$t$	s	Zeit
$t(y), v(Y)$		Nordheimsche elliptische Funktionen
$T, T_{ij}, T_\lambda$	N/m <sup>2</sup>	mechanische Spannung
$T$	°C, K	Temperatur
$T_0$	°C	Temperatur am Umkehrpunkt der Parabel
$T_c$		Koeffizient des CPE
$T_S$	°C	Schmelztemperatur
$T_{V \min}$	°C	Temperatur, bei der die Verluste eines Resonators ein lokales Minimum einnehmen
$T_Z$	°C	Zersetzungstemperatur
$U$	V	elektrische Spannung
$v$	m/s	Schallgeschwindigkeit
$V$	V	elektrisches Potenzial
$x$	m	Ortsangabe, Wegstrecke, Eindringtiefe
$x, y, z$		Richtungen in einem Kristall (kartesisch)
$Y'$	S, $\Omega^{-1}$	Konduktanz, Realteil der Admittanz
$Y''$	S, $\Omega^{-1}$	Suszeptanz, Imaginärteil der Admittanz
$Y_0$	S, $\Omega^{-1}$	Beitrag der Volumenleitfähigkeit
$Y'_{\max}$	S, $\Omega^{-1}$	maximaler Admittanzwert einer Resonanz im Impedanzspektrum
$Z$		Impedanz (komplexe Größe)
$Z'$	$\Omega$	Resistanz, Realteil der Impedanz
$Z''$	$\Omega$	Reaktanz, Imaginärteil der Impedanz
$ Z $	$\Omega$	Betrag der Impedanz
$\alpha$	cm <sup>2</sup>	Fläche der emittierenden Spitze

$\alpha_{FN}, \beta_{FN}$		Koeffizienten für eine verkürzte Darstellung der Fowler-Nordheim-Gleichung
$\alpha_n$		Vorfaktor zur Berechnung der transversalen Resonanzfrequenzen eines Biegebalkens
$\beta$		Feldverstärkungsfaktor
$\Delta f$	Hz	absolute Verschiebung einer Resonanzfrequenz
$\Delta f_s$	Hz	Halbwertsbreite
$\Delta m$	kg	Masseänderung
$\Delta x, \Delta x(t)$	m	Wegänderung, Auslenkung
$\Delta v, \Delta v(t)$	m/s	Änderung der Geschwindigkeit
$\epsilon$	As/Vm	Permittivität
$\epsilon_0$		Permittivität des Vakuums ( $8,85 \times 10^{-12}$ As/Vm)
$\epsilon_{ij}$		dielektrischer Koeffizient
$\mu$	J, eV	Fermienergie
$\rho$	$\Omega \text{ cm}$	spezifischer Widerstand
$\rho_R$	$\text{kg/m}^3$	spezifische Dichte eines TSM-Resonators
$\rho_S$	$\text{kg/m}^3$	spezifische Dichte einer Schicht
$\sigma$	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	elektrische Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{el}}$	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	Beitrag der Elektronen zur elektrischen Leitfähigkeit
$\sigma_{\text{ion}}$	$(\Omega \text{ cm})^{-1}$	Beitrag der Ionen zur elektrischen Leitfähigkeit
$\varphi$	°	Phasenwinkel der Impedanz
$\Phi$	J, eV	Austrittsarbeit
$\omega$	rad/s	Winkelgeschwindigkeit, Frequenz
$[V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}]$	$1/\text{cm}^3$	Sauerstoffleerstellenkonzentration
$[^{18}\text{O}]$	$1/\text{cm}^3$	Konzentration des Sauerstoffisotops (u=18)



## Literaturverzeichnis

- [1] P. Kleinschmidt, F. Schmidt, *How many sensors does a car need?*, Sensors and Actuators A: Physical **31** (1-3) (1992) 35–45.
- [2] U. Alkemade, B. Schumann, *Engines and exhaust after treatment systems for future automotive applications*, Solid state ionics **177** (26-32) (2006) 2291–2296.
- [3] S. Fischer, R. Pohle, B. Farber, R. Proch, J. Kaniuk, M. Fleischer, R. Moos, *Method for detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases by pulsed discharge measurements using standard zirconia-based lambda sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical **147** (2010) 780–785.
- [4] N. Docquier, S. Candel, *Combustion control and sensors: a review*, Progress in Energy and Combustion Science **28** (2) (2002) 107–150.
- [5] F. Völklein, T. Zetterer, *Praxiswissen Mikrosystemtechnik: Grundlagen-Technologien-Anwendungen*, Vieweg, 2006, 2. Auflage.
- [6] NanoWorld AG, Rue Jaquet-Droz 1, C.P. 216, 2002 Neuchâtel, Schweiz, *Produktbroschüre* (2010).
- [7] R. Marcus, T. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. Orvis, D. Ciarlo, C. Hunt, J. Trujillo, *Formation of silicon tips with < 1 nm radius*, Applied Physics Letters **56** (1990) 236–238.
- [8] C. Spindt, C. Holland, A. Rosengreen, I. Brodie, S. Int, M. Park, *Field-emitter arrays for vacuum microelectronics*, IEEE Transactions on Electron Devices **38** (10) (1991) 2355–2363.
- [9] D. Lide, *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, 1993, 73. Auflage.
- [10] W. Brise, B. Neubig, *Das große Quarzkochbuch*, Franzis Verlag, Feldkirchen, 1997.
- [11] Euroquartz limited, Blacknell Lane, Crewkerne, Somerset UK TA18 7HE, *Datenblatt 92SMX Crystals* (2010).

- [12] K. Marx, *Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution- Surface Interface*, *Biomacromolecules* **4** (5) (2003) 1099–1120.
- [13] D. Buttry, M. Ward, *Measurement of interfacial processes at electrode surfaces with the electrochemical quartz crystal microbalance*, *Chemical Reviews* **92** (6) (1992) 1355–1379.
- [14] J. Hornsteiner, E. Born, G. Fischerauer, E. Riha, *Surface acoustic wave sensors for high-temperature applications*, *Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium* (1998) 615–620.
- [15] R. Fachberger, G. Bruckner, G. Knoll, R. Hauser, J. Biniash, L. Reindl, C. Res, A. Villach, *Applicability of LiNbO<sub>3</sub>, langasite and GaPO<sub>4</sub> in high temperature SAW sensors operating at radio frequencies*, *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control* **51** (11) (2004) 1427–1431.
- [16] G. Bruckner, R. Hauser, A. Stelzer, L. Maurer, L. Reindl, R. Teichmann, J. Biniash, C. AG, A. Villach, *High temperature stable SAW based tagging system for identifying a pressure sensor*, *Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium* (2003) 942–947.
- [17] G. Ohlendorf, D. Richter, J. Sauerwald, H. Fritze, *High-Temperature Electrical Conductivity and Electro-mechanical Properties of Stoichiometric Lithium Niobate*, *Diffusion Fundamentals* **8** (2008) 6.1–6.7.
- [18] C. Swanson, M. Schulz, H. Fritze, J. Shi, K. Becker, P. Fielitz, G. Borchardt, *Examinations of High-Temperature Properties of Stoichiometric Lithium Niobate*, *Diffusion Fundamentals* **12** (2010) 48–49.
- [19] G. Slack, T. McNelly, *Growth of high purity AlN crystals*, *Journal of Crystal Growth* **34** (2) (1976) 263–279.
- [20] O. Ambacher, *Growth and applications of group III-nitrides*, *Journal of Physics D: Applied Physics* **31** (1998) 2653–2710.
- [21] F. Ansart, H. Ganda, R. Saporte, J. Traverse, *Study of the oxidation*



- of aluminium nitride coatings at high temperature*, Thin Solid Films **260** (1) (1995) 38–46.
- [22] D. Robinson, R. Dieckmann, *Oxidation of aluminium nitride substrates*, Journal of Materials Science **29** (7) (1994) 1949–1957.
- [23] F. Krispel, G. Schleinzer, P. Krempl, W. Wallnöfer, *Measurement of the piezoelectric and electrooptic constants of GaPO<sub>4</sub> with a michelson interferometer*, Ferroelectrics **202** (1) (1997) 307–311.
- [24] D. Damjanovic, *Materials for high temperature piezoelectric transducers*, Current Opinion in Solid State and Materials Science **3** (5) (1998) 469–473.
- [25] P. Krempl, G. Schleinzer, W. Wallnöfer, *Gallium phosphate, GaPO<sub>4</sub>: a new piezoelectric crystal material for high-temperature sensorics*, Sensors and Actuators A: Physical **61** (1-3) (1997) 361–363.
- [26] H. Thanner, P. Krempl, W. Wallnöfer, P. Worsch, *GaPO<sub>4</sub> high temperature crystal microbalance with zero temperature coefficient*, Vacuum **67** (3-4) (2002) 687–691.
- [27] J. Elam, M. Pellin, *GaPO<sub>4</sub> sensors for gravimetric monitoring during atomic layer deposition at high temperatures*, Analytical Chemistry **77** (11) (2005) 3531–3535.
- [28] F. Giuliani, A. Schricker, A. Lang, T. Leitgeb, F. Heitmeir, *Hightemperature resistant pressure transducer for monitoring of gas turbine combustion stability*, Proceedings of the 18th ISABE conference .
- [29] M. Yoshimura, K. Byrappa, *Hydrothermal processing of materials: past, present and future*, Journal of Materials Science **43** (7) (2008) 2085–2103.
- [30] S. Uda, S. Wang, N. Konishi, H. Inaba, J. Harada, *Growth habits of 3 and 4-inch langasite single crystals*, Journal of Crystal Growth **237** (2002) 707–713.
- [31] R. Smythe, G. Hague, P. Inc, F. Orlando, *Determination of the piezoelectric constants of LGN, LGS, and LGT*, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (2000) 191–194.
- [32] Y. Kim, *Nonlinear Properties in Langasite Isomorphs for Advanced Frequency Control Devices and Clocks*, Projektbericht, U.S. Army

- Communications-Electronics Command, Research Development and Engineering Center Fort Monmouth, New Jersey, 07703 (2006).
- [33] A. Kaminskii, A. Butashin, A. Demidovich, V. Koptev, B. Mill, A. Shkadarevich, *Broad-Band Tunable Stimulated Emission from Octahedral  $\text{Cr}^{3+}$  Ions in New Acentric Crystals with Ca-Gallogermanate Structure*, physica status solidi (a) **112** (1) (1989) 197–206.
  - [34] R. Komatsu, T. Sugawara, S. Uda, *Nonlinear Optical Properties of Langasite Crystal*, Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997) 6159–6161.
  - [35] H. Kong, J. Wang, H. Zhang, X. Yin, S. Zhang, Y. Liu, X. Cheng, L. Gao, X. Hu, M. Jiang, *Growth, properties and application as an electrooptic Q-switch of langasite crystal*, Journal of Crystal Growth **254** (3-4) (2003) 360–367.
  - [36] H. Eichler, D. Ashkenasi, H. Jian, A. Kaminskii, *Acentric disordered  $\text{Nd}^{3+}$ :  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  crystal. A broadband luminescence material with high thermal conductivity to generate picosecond laser pulses*, physica status solidi (a) **146** (2) (1994) 833–841.
  - [37] I. Jung, T. Fukuda, K. Auh, *Rare-earth ion doped Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) crystals grown by the Czochralski method for the optic applications*, Journal of Ceramic Processing Research **3** (1) (2002) 6–9.
  - [38] J. Bohm, E. Chilla, C. Flannery, H. Fröhlich, T. Hauke, R. Heimann, M. Hengst, U. Straube, *Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure:  $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  (LGS),  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGN) and  $\text{La}_3\text{Ga}_{5.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{14}$  (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties*, Journal of crystal growth **216** (1-4) (2000) 293–298.
  - [39] S. Kondratiev, T. Thorvaldsson, S. Sakharov, O. Buzanov, A. Medvedev, *Extraction of COM parameters on langasite substrates and the application to design of a SAW filter*, Proceedings of the IEEE Ultrasonics Symposium (2001) 53–56.
  - [40] B. Abbott, S. Knapp, S. Krasnikova, L. Solie, *Linear phase IF SAW filters*, Proceedings of the International Symposium on Acoustic

- Wave Devices for Future Mobile Communication Systems (2001) 117–124.
- [41] R. Steindl, A. Pohl, L. Reindl, J. Hornsteiner, E. Riha, F. Seifert, *Passive Surface Acoustic Wave sensors for temperature and other measurands*, Proceedings of Tempmeko (1999) 424–429.
  - [42] H. Takeda, K. Shimamura, V. I. Chani, T. Fukuda, *Effect of starting melt composition on crystal growth of  $\text{La}_3\text{Nb}_{0.5}\text{Ga}_{5.5}\text{SiO}_{14}$* , Journal of Crystal Growth **197** (1–2) (1999) 204–209.
  - [43] C. Cochran, L. Foster, *Reactions of Gallium with Quartz and with Water Vapor, with Implications in the Synthesis of Gallium Arsenide*, Journal of the Electrochemical Society **109** (1962) 149–154.
  - [44] M. Zinkevich, F. Aldinger, *Thermodynamic assessment of the gallium-oxygen system*, Journal of the American Ceramic Society **87** (4) (2004) 683–691.
  - [45] M. Schulz, H. Fritze, H. Tuller, H. Seh, *Diffusion-related implications for langasite resonator operation*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **51** (11) (2004) 1381–1387.
  - [46] T. Ikeda, *Fundamentals of piezoelectricity*, Oxford University Press Oxford, 1990.
  - [47] H. Fritze, *Electromechanical properties and defect chemistry of High-Temperature piezoelectric materials*, Habilitationsschrift, Technische Universität Clausthal (2007).
  - [48] H. Seh, H. Tuller, H. Fritze, *Defect properties of langasite and effects on BAW gas sensor performance at high temperatures*, Journal of the European Ceramic Society **24** (6) (2004) 1425–1429.
  - [49] H. Fritze, O. Schneider, H. Seh, H. Tuller, G. Borchardt, *High temperature bulk acoustic wave properties of langasite*, Physical Chemistry Chemical Physics **5** (23) (2003) 5207–5214.
  - [50] H. Fritze, D. Richter, H. Tuller, *Simultaneous detection of atmosphere induced mass and conductivity variations using high temperature resonant sensors*, Sensors and Actuators B: Chemical **111** (2005) 200–206.
  - [51] J. Thiele, M. da Cunha, *High temperature LGS SAW gas sensor*, Sensors and Actuators B: Chemical **113** (2) (2006) 816–822.

- [52] H. Fritze, H. Tuller, *Langasite for high-temperature bulk acoustic wave applications*, Applied Physics Letters **78** (2001) 976–977.
- [53] H. Fritze, H. Tuller, H. Seh, G. Borchardt, *High temperature nanobalance sensor based on langasite*, Sensors and Actuators B: Chemical **76** (1-3) (2001) 103–107.
- [54] H. Seh, T. Hyodo, H. Tuller, *Bulk acoustic wave resonator as a sensing platform for NO<sub>x</sub> at high temperatures*, Sensors and Actuators B: Chemical **108** (1-2) (2005) 547–552.
- [55] D. Richter, H. Fritze, T. Schneider, P. Hauptmann, N. Bauersfeld, K. Kramer, K. Wiesner, M. Fleischer, G. Karle, A. Schubert, *Integrated high temperature gas sensor system based on bulk acoustic wave resonators*, Sensors and Actuators B: Chemical **118** (1-2) (2006) 466–471.
- [56] M. Schulz, D. Richter, J. Sauerwald, S. Brauns, H. Fritze, *Langasit basierter resonanter Sensor für die Gasanalytik bei hohen Temperaturen*, Proceedings Sensoren und Messsysteme (2010) 795–799.
- [57] S. Laffey, M. Hendrickson, J. Vig, *Polishing and etching langasite and quartz crystals*, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (1994) 245–250.
- [58] M. Jang, K. Joo, K. Auh, *CMP (Chemical Mechanical Polishing) characteristics of langasite single crystals for SAW filter applications*, Journal of Ceramic Processing Research **1** (1) (2000) 1–8.
- [59] D. Lim, I. Yoon, S. Danyluk, *Effect of electric field on chemical mechanical polishing of langasite*, Wear **249** (5-6) (2001) 397–400.
- [60] I. H. Jung, K. Shim, K. H. Auh, T. Fukuda, *The defect distribution and chemical etching of Langasite (La<sub>3</sub>Ga<sub>5</sub>SiO<sub>14</sub>) crystals grown by the Czochralski method*, Materials Letters **46** (6) (2000) 354–357.
- [61] C. Tellier, T. Leblois, S. Durand, *Computer aided design of Langasite resonant cantilevers: analytical models and simulations*, European Physical Journal Applied Physics **50** (2010) 20303.
- [62] AXTAL GmbH & Co. KG, Buchfinkenweg 8, D-74931 Lobbach, Germany, Broschüre (2003).
- [63] E. Ansorge, *Technologieentwicklung zur Herstellung konvex geformter Membranen in Langasit für Hochtemperaturanwen-*

- dungen, Dissertation, Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (2009).
- [64] J. Maier, *Festkörper - Fehler und Funktion: Prinzipien der physikalischen Festkörperchemie*, Teubner, 2000.
  - [65] W. Jost, K. Hauffe, *Diffusion, Fortschritte der physikalischen Chemie*, Steinkopf Verlag, Darmstadt, 1972.
  - [66] J. Crank, *The mathematics of diffusion*, Oxford University Press, USA, 1979.
  - [67] H. Seh, H. Tuller, *Defects and transport in langasite I: Acceptor-doped ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ )*, Journal of Electroceramics **16** (2) (2006) 115–125.
  - [68] H. Seh, H. Tuller, *Defects and transport in langasite II: Donor-doped ( $\text{La}_3\text{Ga}_{4.75}\text{Nb}_{0.25}\text{SiO}_{14}$ )*, Journal of Electroceramics **15** (2005) 193–202.
  - [69] H. Seh, H. Fritze, H. Tuller, *Defect chemistry of langasite III: Predictions of electrical and gravimetric properties and application to operation of high temperature crystal microbalance*, Journal of Electroceramics **18** (1) (2007) 139–147.
  - [70] H. Seh, *Langasite bulk acoustic wave resonant sensor for high temperature applications*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology (2005).
  - [71] B. Mill, Y. Pisarevsky, *Langasite-type materials: from discovery to present state*, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (2000) 133–144.
  - [72] A. Kaminskii, B. Mill, G. Khodzhabyan, A. Konstantinova, A. Okorochkov, I. Silvestrova, *Investigation of trigonal ( $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x$ ) $_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$  crystals. I. Growth and optical Properties*, physica status solidi (a) **80** (1) (1983) 387–398.
  - [73] F. Kröger, N. Nachtrieb, *The chemistry of imperfect crystals*, Physics Today **17** (10) (1964) 66–69.
  - [74] H. Fritze, M. Schulz, H. Seh, H. Tuller, *Sensor application-related defect chemistry and electromechanical properties of langasite*, Solid state ionics **177** (26-32) (2006) 2313–2316.

- [75] M. Schulz, *Untersuchung der Eigenschaften von Langasit für Hochtemperaturanwendungen*, Dissertation, Technische Universität Clausthal (2007).
- [76] E. Barsoukov, J. Macdonald, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, John Wiley and Sons, 2005.
- [77] C. Hsu, F. Mansfeld, *Technical note: concerning the conversion of the constant phase element parameter  $Y_0$  into a capacitance*, Corrosion **57** (09) (2001) 747–748.
- [78] A. Meitzler, H. Tiersten, A. Warner, D. Berlincourt, G. Couquin, F. Welsh III, *IEEE Standard on Piezoelectricity*, IEEE, New York, 1988.
- [79] J. Schreuer, *Elastic and piezoelectric properties of  $La_3Ga_5SiO_{14}$  and  $La_3Ga_{5.5}Ta_{0.5}O_{14}$ : an application of resonant ultrasound spectroscopy*, IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control **49** (11) (2002) 1474–1479.
- [80] A. Dubovskii, E. Tyunina, E. Domoroshchina, G. Kuz'micheva, V. Rybakov, *Composition effect on the elastic properties of langasite*, Inorganic Materials **44** (5) (2008) 520–526.
- [81] G. Sauerbrey, *Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung*, Zeitschrift für Physik **155** (2) (1959) 206–222.
- [82] C. Steinem, A. Janshoff, M. Cooper, *Piezoelectric sensors*, Springer Verlag, 2007.
- [83] M. Ghatkesar, V. Barwich, T. Braun, A. Bredekamp, U. Drechsler, M. Despont, H. Lang, M. Hegner, C. Gerber, *Real-time mass sensing by nanomechanical resonators in fluid*, Proceedings of the IEEE Sensors (2004) 1060–1063.
- [84] W. Göpel, H. Bau, J. Hesse, N. DeRooy, J. Zemel, B. Kloeck, *Sensors: Mechanical sensors*, Band 7, Wiley-VCH, 1994.
- [85] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Electron emission in intense electric fields*, Proceedings of the Royal Society of London Series A **119** (1928) 173–181.
- [86] W. Nolting, *Grundkurs Theoretische Physik 5/1: Quantenmechanik-Grundlagen*, Springer Verlag, 2008.

- [87] R. Good, E. Muller, *Handbuch der Physik*, Band 21, 1956.
- [88] R. Gomer, *Field emission and field ionization*, AIP Press, 1993.
- [89] C. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, E. Westerberg, *Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones*, Journal of Applied Physics **47** (1976) 5248–5263.
- [90] D. Killoran, *The Effective Duration of a Linear Slow-Cool*, Journal of The Electrochemical Society **109** (2) (1962) 170–171.
- [91] A. Benninghoven, F. Rüdener, H. Werner, *Secondary ion mass spectrometry: basic concepts, instrumental aspects, applications and trends*, John Wiley & Sons, New York, 1987.
- [92] Solartron, *Impedance/Gain-Phase Analyzer 1260*, Operating Manual (1996).
- [93] E. Ansorge, S. Schimpf, S. Hirsch, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze, *Piezoelectrically driven spherically contoured resonators in LGS for high temperature applications*, Proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems (2008) 669–672.
- [94] D. Richter, *Selektiver Gassensor auf der Basis hochtemperaturstabiler piezoelektrischer Langasitresonatoren*, Dissertation, Technische Universität Clausthal (eingereicht).
- [95] E. Ansorge, K. Pitschmann, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze, *Plano-Convex Shaped Langasite Microbalances for High Temperature Applications*, 2007 IEEE Sensors (2007) 1424–1427.
- [96] M. Kumatoriya, J. Nakanishi, M. Omura, *Method for manufacturing a langasite single crystal substrate, a langasite single crystal substrate, and a piezoelectric device*, US Patent App. 09/758,819 (2001).
- [97] P. Cumpson, *Quartz crystal microbalance: A new design eliminates sensitivity outside the electrodes, often wrongly attributed to the electric fringing field*, Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films **15** (1997) 2407.
- [98] M. Honda, *The impedance measurement handbook*, 2006.
- [99] Polytec, *Vibrometer Einpunkt Messkopf OFV-505 / -503*, Handbuch (2006).

- [100] J. Maier, *Mass Transport in the Presence of Internal Defect Reactions—Concept of Conservative Ensembles: IV, Tracer Diffusion and Intercorrelation with Chemical Diffusion and Ion Conductivity*, Journal of the American Ceramic Society **76** (5) (1993) 1228–1232.
- [101] E. Ansorge, S. Schimpf, S. Hirsch, B. Schmidt, J. Sauerwald, H. Fritze, *Gas detecting langasite membranes by wet chemical etching*, Proceedings of the IEEE Sensors (2005) 235–238.
- [102] V. Bottom, *Introduction to quartz crystal unit design*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1982.
- [103] S. Hertl, L. Wimmer, E. Benes, *Investigation of the amplitude distribution of AT-cut quartz crystals*, Journal of the Acoustical Society of America **78** (1985) 1337–1343.
- [104] L. Li, T. Abe, M. Esashi, *Fabrication of miniaturized bi-convex quartz crystal microbalance using reactive ion etching and melting photoresist*, Sensors and Actuators A: Physical **114** (2-3) (2004) 496–500.
- [105] A. Seed, *Development of a high Q, BT-cut quartz resonator*, British Journal of Applied Physics **16** (1965) 1341–1346.
- [106] B. Zimmermann, R. Lucklum, P. Hauptmann, J. Rabe, S. Büttgenbach, *Electrical characterisation of high-frequency thickness-shear-mode resonators by impedance analysis*, Sensors and Actuators B: Chemical **76** (1-3) (2001) 47–57.
- [107] F. Lu, H. Lee, S. Lim, *Energy-trapping analysis for the bi-stepped mesa quartz crystal microbalance using the finite element method*, Smart Materials and Structures **14** (2005) 272.
- [108] L. Li, M. Esashi, T. Abe, *A miniaturized biconvex quartz-crystal microbalance with large-radius spherical thickness distribution*, Applied Physics Letters **85** (13) (2004) 2652–2654.
- [109] W. Shockley, D. Curran, D. Koneval, *Energy trapping and related studies of multiple electrode filter crystals*, Proceedings of the 17th Annual Symposium on Frequency Control (1963) 88–126.
- [110] M. Schulz, J. Sauerwald, D. Richter, H. Fritze, *Electromechanical properties and defect chemistry of high-temperature piezoelectric materials*, Ionics **15** (2) (2009) 157–161.



- [111] H. Hosaka, K. Itao, S. Kuroda, *Evaluation of energy dissipation mechanisms in vibrational microactuators*, IEEE Proceedings on MEMS Workshop (1994) 193–198.
- [112] E. Ansorge, S. Schimpf, S. Hirsch, J. Sauerwald, H. Fritze, B. Schmidt, *Piezoelectric driven resonant beam array in langasite ( $La_3Ga_5SiO_{14}$ )*, Sensors and Actuators A: Physical **132** (1) (2006) 271–277.
- [113] F. Charbonnier, E. Martin, *A simple method for deriving, from measured  $I$  (V) data, information on the geometry of a field emission current source of unknown characteristics*, Journal of Applied Physics **33** (1962) 1897–1898.
- [114] C. Spindt, *Microfabricated field-emission and field-ionization sources*, Surface Science **266** (1-3) (1992) 145–154.
- [115] C. Hong, *Intelligent field emission arrays*, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology (2003).
- [116] L. Slutsky, W. Wade, *Adsorption of Gases on Quartz Single Crystals*, The Journal of Chemical Physics **36** (1962) 2688–2692.
- [117] W. King Jr, *Piezoelectric Sorption Detector*, Analytical Chemistry **36** (9) (1964) 1735–1739.
- [118] R. Lucklum, B. Henning, P. Hauptmann, K. Schierbaum, S. Vaihinger, et al., *Quartz microbalance sensors for gas detection*, Sensors and Actuators A: Physical **27** (1-3) (1991) 705–710.
- [119] D. Richter, H. Fritze, *Resonante Sensoren für die In-situ-Gasanalytik bei hohen Temperaturen*, Chemie Ingenieur Technik **80** (12) (2008) 1831–1835.
- [120] E. Brown, C. Whitt, *Vapor pressure of phosphoric acids*, Industrial and Engineering Chemistry **44** (3) (1952) 615–618.
- [121] W. Van Gelder, V. Hauser, *The etching of silicon nitride in phosphoric acid with silicon dioxide as a mask*, Journal of the Electrochemical Society **114** (1967) 869–872.
- [122] Merck, *Sicherheitsdatenblatt Flusssäure* (2010).
- [123] K. Williams, R. Müller, *Etch rates for micromachining processing*, Journal of Microelectromechanical Systems **5** (4) (1996) 256–269.

- [124] J. Vondeling, *Fluoride-based etchants for quartz*, Journal of Materials Science **18** (1) (1983) 304–314.
- [125] A. Shintani, S. Minagawa, *Etching of GaN using phosphoric acid*, Journal of the Electrochemical Society **123** (1976) 706–713.
- [126] D. Stocker, E. Schubert, J. Redwing, *Crystallographic wet chemical etching of GaN*, Applied Physics Letters **73** (1998) 2654–2656.
- [127] J. Danel, F. Michel, G. Delapierre, *Micromachining of quartz and its application to an acceleration sensor*, Sensors and Actuators A: Physical **23** (1-3) (1990) 971–977.
- [128] J. Kosinski, R. Pastore Jr, E. Bigler, M. da Cunha, D. Malocha, J. Detaint, *A review of langasite material constants from BAW and SAW data: Toward an improved data set*, Proceedings of the IEEE International Frequency Control Symposium (2002) 278–286.
- [129] I. Andreev, *Single crystals of the langasite family: An intriguing combination of properties promising for acoustoelectronics*, Technical physics **51** (6) (2006) 758–764.
- [130] G. Kuz'micheva, V. Rybakov, E. Domoroshchina, A. Dubovskii, *X-ray Diffraction Study of an Inhomogeneous Langasite ( $\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$ ) Crystal*, Inorganic Materials **38** (10) (2002) 1040–1047.
- [131] E. Chilla, C. Flannery, H. Fröhlich, U. Straube, *Elastic properties of langasite-type crystals determined by bulk and surface acoustic waves*, Journal of Applied Physics **90** (2001) 6084–6091.

## Danksagung

Allen voran möchte ich mich bei meinem Professor Holger Fritze für das Ermöglichen dieser Promotion und die Betreuung bedanken. Durch seine fachlich kompetenten Anregungen, Ideen und Ratschläge hat er maßgeblich zu dieser Dissertation beigetragen. Darüber hinaus ermöglichte er mir die Teilnahme an mehreren Konferenzen, um meine Ergebnisse international zu präsentieren.

Professor Wolfgang Schade danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die gute Zusammenarbeit mit unserem Projektpartner, der AG *Mikrosystemtechnik* des Institutes für Mikro- und Sensorsysteme unter der Leitung von Professor Bertram Schmidt, möchte ich meinen Dank aussprechen. Insbesondere gilt es hier Dr. Erik Ansorge zu nennen, der für einen Teil der hergestellten Proben verantwortlich war.

Den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen *Angewandte Photonik* und *Thermochemie und Mikrokinetik* danke ich für die gute Zusammenarbeit und der Unterstützung in Bezug auf technische Geräte.

Aus dem Institut für Metallurgie danke ich sehr herzlich allen technischen Mitarbeitern. Insbesondere möchte ich hier Herrn Eberhard Ebeling für die hervorragende Probenpräparation und Herrn Frank Koch für die schnellen Lösungen mechanischer Probleme nennen.

Den Sekretärinnen Frau Anja Franzmeier, Frau Marika Schönebaum und Frau Ingrid Nietzel danke ich dafür, dass sie immer Lösungen für die Verwaltungsangelegenheiten gefunden haben, denen ein wissenschaftlicher Mitarbeiter oft zu wenig Beachtung schenkt.

Ich danke ganz herzlich den ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AG *Sensorik von Hochtemperaturprozessen*: Dr. Gerd Ohlendorf, Steffen Brauns, Dr. Claudia Swanson, Frank Küwen, Anke Weidenfelder, Hendrik Wulfmeier, Silja Schmidtchen und dem langjährigem Kollegen Dr. Michal Schulz. Den beiden zuletzt genannten danke ich darüber hinaus

## *Danksagung*

für das Lesen dieser Arbeit. Für die Unterstützung während ihrer zwei-monatigen Forschungspraktika danke ich Corinne Lepere und Pauline Basillais. Meinem Bürokollegen Denny Richter möchte ich besonderen Dank aussprechen. Er war als erste Anlaufstelle bei Frust aber auch für Erfolgserlebnisse, intensive Problem Diskussionen und Lösungsfindungen bei einem Darjeeling-Tee immer zur Stelle. Unvergessen bleiben auch die Spätschichten im Labor, in denen so manche erfolgreiche Messung durchgeführt wurde. Durch sein sorgfältiges Lesen hat er sehr zur Fertigstellung dieser Arbeit beigetragen. Das angenehme Arbeitsklima und die gute Zusammenarbeit in der Arbeitsgruppe haben in Form von fruchtbaren Anregungen und Diskussionen nicht nur zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen, sondern auch Freude bereitet.

Fürs Motivieren während der Durststrecken und vor allem auf der Zielgeraden danke ich meinem ganzen Freundeskreis und insbesondere Dr. Oliver Schneider, Dr. Andreia Sommerfeld und Andre Holtkamp.

Für Anmerkungen zum sprachlichen Feinschliff möchte ich meinem Onkel Dr. Arnold Rabbow danken, der sich sehr kurzfristig zum Lesen meiner Arbeit bereiterklärt hat. Wegen seines steten Interesses am Fortschritt meiner Arbeit und für die Unterstützung beim Drucken danke ich posthum meinem Cousin Thomas Rethwilm.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern Jürgen und Annette Sauerwald, meinem Bruder Jörn Sauerwald und seiner Frau Sarah Sauerwald danken, die immer fest hinter mir standen. Durch ihren Rückhalt und die Unterstützung während des Studiums und der Promotionszeit ist diese Arbeit überhaupt erst möglich geworden.

## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Material- und Naturwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Enger, den 31. Januar 2011

Jan Sauerwald



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die eingereichte Dissertation weder in Teilen noch in Ihrer Gesamtheit einer anderen Hochschule zur Begutachtung vorliegt oder vorgelegen hat und dass ich bisher noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Enger, den 31. Januar 2011

Jan Sauerwald